

Neue Methoden für das chemische Recycling von Abfall-PET

Dissertation
Jan Spengler



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Jan Spengler
aus Frankfurt

Referent:	Prof. Dr. M. Rehahn
Korreferent:	Priv.-Doz. Dr. G.P. Hellmann
Tag der Einreichung:	17. September 2013
Tag der mündlichen Prüfung:	11. November 2013

Darmstadt 2013

D17


Danksagung

Herrn Prof. Dr. M. Rehahn danke ich dafür, dass er mir die Durchführung meiner Arbeit am Deutschen Kunststoff-Institut ermöglicht hat.

Ich danke Herrn Dr. habil. G. P. Hellmann für die Betreuung meiner Arbeit, und seiner Frau, Dr. E. Hellmann, für die vielfältige Unterstützung während meiner Promotion.

Meinen Kollegen am Deutschen Kunststoff-Institut/Fraunhofer LBF Bereich Kunststoffe danke ich sehr herzlich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die große Hilfsbereitschaft und eine einfach tolle Zeit. Besonders möchte ich mich bei Marco Marchegiani, Oliver Malter und Robert Bolney für die Mithilfe an dieser Arbeit und Frau Christel Hock für die Aufnahme der IR-Spektren.

Meinen Eltern danke ich, da sie mir das Studium ermöglichten und es immer begleitet haben. Über alles möchte ich mich bei meiner Freundin Julia bedanken, die mir immer eine große Stütze war.



Diese Arbeit wurde in der Zeit vom 01.04.2009 – 30.09.2012 unter der Leitung von Prof. Dr. M. Rehahn am Fraunhofer LBF in der Gruppe Hochleistungspolymere angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	- 1 -
1.1	Polyethylenterephthalat (PET)	- 3 -
1.1.1	Synthese aus DMT.....	- 4 -
1.1.2	Synthese aus TPS	- 6 -
1.1.3	Nebenreaktionen bei der PET-Herstellung	- 7 -
1.2	Kristallinität von PET	- 8 -
1.3	Recycling von Flaschen-PET	- 10 -
1.3.1	Werkstoffliches Recycling.....	- 11 -
1.3.2	Chemisches Recycling	- 12 -
1.4	Ziel der Arbeit: Alternativen des chemischen Recyclings	- 14 -
1.4.1	Polyphthalamide (PPA)	- 15 -
1.4.2	Thermoplastische Elastomere (TPE)	- 18 -
2	Prinzipien: Polyphthalamide (PPA) aus Flaschen-PET	- 22 -
2.1	Prinzipien zur Synthese von PPA aus PET	- 26 -
2.2	Komponenten zur PPA-Synthese	- 28 -
3	Prinzipien: TPE aus Flaschen-PET	- 31 -
3.1	Prinzipien zur Synthese von TPE aus PET.....	- 31 -
3.2	<i>Prinzip I:</i> TPA durch Abbau von PET und Wiederaufbau.....	- 33 -
3.3	<i>Prinzip II:</i> Umbau von PET zu TPEE	- 35 -
3.4	Komponenten	- 37 -
4	Verfahren und Methoden.....	- 39 -
4.1	Synthesen im Reaktor	- 39 -
4.2	Extrusion und Spritzguss	- 40 -
4.3	Analytik der Polymerfilme.....	- 42 -
4.3.1	Differentialkalorimetrie.....	- 42 -
4.3.2	Thermogravimetrische Analyse.....	- 42 -
4.3.3	Rasterelektronenmikroskopie	- 43 -
4.3.4	Transmissionselektronenmikroskopie	- 43 -

4.3.5	Mechanische Untersuchungen	44 -
4.3.5.1	Statische Zug-Dehnungsversuche	44 -
4.3.5.2	Dynamische Zug-Dehnungsversuche	45 -
4.4	Analytik der Polymerketten.....	47 -
4.4.1	Gelpermeationschromatographie.....	47 -
4.4.2	Infrarotspektroskopie	47 -
4.4.3	Titrationen.....	48 -
5	Duktile, hochschmelzende PPA aus Flaschen-PET	49 -
5.1	PA12T-Copolymere	51 -
5.1.1	Aminolyse von PET mit C12DA	51 -
5.1.2	Aufbau mit aliphatischen Disäuren.....	55 -
5.1.2.1	Reaktive Extrusion	56 -
5.1.2.2	Charakterisierung der CoPPA	57 -
5.1.3	Aufbau mit dimerisierten Fettsäuren	60 -
5.1.3.1	Reaktive Extrusion	61 -
5.1.3.2	Charakterisierung der Produkte.....	62 -
5.2	PA6T-Copolymere	66 -
5.3	Fazit und Vergleich der CoPPA.....	69 -
6	TPA aus PET	72 -
6.1	Weichsegmente.....	74 -
6.2	TPA durch Reaktivextrusion.....	76 -
6.3	Charakterisierung der TPA.....	77 -
6.3.1	Thermisches Verhalten	77 -
6.3.2	Zugdehnungskurven.....	79 -
6.3.3	Zyklische Messungen.....	80 -
6.3.4	Elektronenmikroskopie.....	85 -
6.3.5	Analyse der Phasen	89 -
6.4	Fazit	93 -
7	TPEE aus PET	94 -
7.1	TPEE durch Umesterung mit PTHF	95 -

7.2	TPEE durch Umesterung mit Fettsäure-Oligomeren.....	- 99 -
7.2.1	Weichsegmente und TPEE.....	- 100 -
7.2.2	Thermisches Verhalten der TPEE.....	- 101 -
7.2.3	Mechanische Studien	- 102 -
7.2.4	Elektronenmikroskopie.....	- 105 -
7.3	TPEE aus PET-Flaschen.....	- 106 -
7.4	Fazit	- 110 -
8	Vergleiche	- 111 -
9	Zusammenfassung.....	- 115 -
10	Experimente	- 117 -
10.1	Chemikalien.....	- 117 -
10.2	Synthesen	- 117 -
10.2.1	Synthese von $[\text{PET}_M\text{-PTHF}_2]_w$	- 117 -
10.2.2	Synthese von $[\text{PET}_M\text{-DFSEO}_M]_w$	- 117 -
10.2.3	Heterogene Aminolyse von PET.....	- 118 -
10.2.4	$[\text{PA12T}_M\text{-S}]_w$ durch reaktive Extrusion	- 118 -
10.2.5	$[\text{PA6T}_M\text{-S}]_w$ durch reaktive Extrusion	- 118 -
10.2.6	Synthese von DFS_M	- 119 -
10.2.7	$[\text{PA12T}_M\text{-DFS}_M]_w$ durch reaktive Extrusion	- 119 -
10.3	Titrationen.....	- 119 -
10.4	Transmissionselektronenmikroskopie.....	- 119 -
10.5	Rasterelektronenmikroskopie.....	- 120 -
10.6	Mechanische Messungen.....	- 120 -
10.7	FT-IR-Spektroskopie	- 120 -
10.8	Gelpermeationschromatographie	- 121 -
11	Literatur	- 121 -

Abkürzungsverzeichnis

AS	Adipinsäure
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
BHET	Bishydroxyethylterephthalat
C12DA	Dodecyldiamin
C6DA	Hexamethyldiamin
CoPPA	Copolyphthalamide
DDS	Dodecandisäure
DEG	Diethylenglykol
DFS	Dimerfettsäure
DFSEO	oligomerer Polyester aus Dimerfettsäure und Ethylenglykol
DFS _M	oligomeres Polyamid auf Dimerfettsäurebasis
DMT	Dimethylterephthalat
DSC	Differential Scanning Calorimetry
E	Elastizitätsmodul
EG	Ethylenglykol
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
FTIR	Fourier-Transformations Infrarotspektroskopie
GPC	Gelpermeationschromatography
HFIP	1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol
IPS	Isophthalsäure
M _n	Zahlenmittel der Molmasse
M _w	Gewichtsmittel der Molmasse
PAnT	allgemeine Formel für Polyphthalamide
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonat
PET	Polyethylenterephthalat
PICVD	Plasma Induced Chemical Vapour Deposition
PMMA	Polymethylmethacrylat
P _n	Polymerisationsgrad
PP	Polypropylen
PPA	Polyphthalamide
PTHF	Polytetrahydrofuran
Q	Verlustwärme

REM	Rasterelektronenmikroskop
REX	Reaktive Extrusion
rPET	rezykliertes Polyethylenterephthalat
TCB	Trichlorbenzol
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelzpunkt
TPA	Thermoplastisches Elastomer auf Polyamidbasis
TPE	Thermoplastische Elastomere
TPEE	Thermoplastisches Elastomer auf Polyetheresterbasis
TPE-O	Thermoplastisches Elastomer auf Polyolefinbasis
TPE-V	vernetztes Thermoplastisches Elastomer auf Polyolefinbasis
TPOT	Tetraisopropylorthotitanat
TPS	Terephthalsäure
TPU	Thermoplastisches Elastomer auf Polyurethanbasis
UP-Harz	Ungesättigtes Polyesterharz
$\Delta\varepsilon$	Restdehnung
ε	Bruchdehnung
ρ	Dichte
σ	Bruchspannung

1 Einleitung

Sie ist aus unserem alltäglichen Leben nicht mehr wegzudenken, die PET-Flasche: Bei Mineralwässern, Limonaden und Säften hat sie die Glasflasche inzwischen weitgehend verdrängt, bei alkoholischen Getränken ist sie auf dem Vormarsch¹. Die PET-Flasche ist leicht, einfach und schnell in Großserie herstellbar und vor allem unzerbrechlich. In Schwimmbädern, wo Verletzungsgefahr besteht, ist die Glasflasche heute sogar verboten. Das erste Patent zu PET-Flaschen, genauer zu Getränkeflaschen aus Polyethylenterephthalat (PET), stammt aus 1973². Seitdem hat die PET-Flasche einen ungeahnten Siegeszug als Verpackungsform für Getränke angetreten. Sie setzte sich nicht nur gegen die Glasflasche, sondern auch gegen den Karton und die Dose durch (Abb. 1.1).

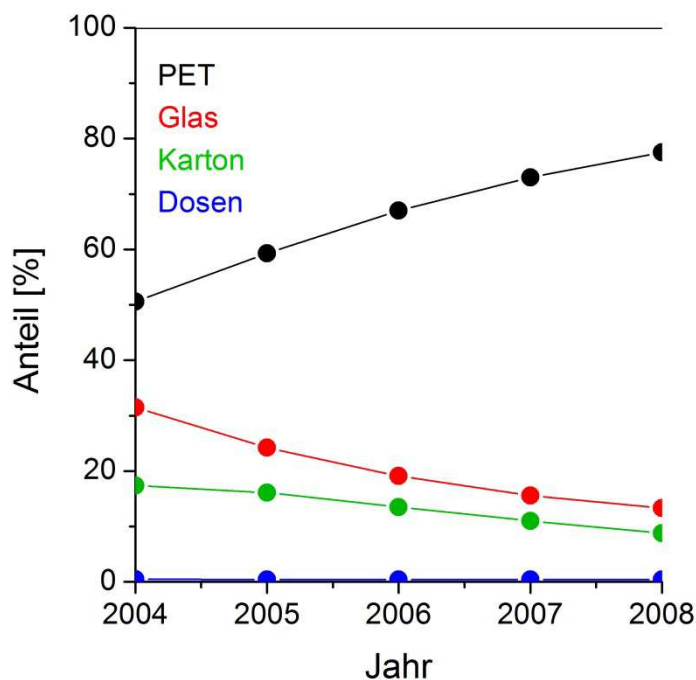


Abb. 1.1: Anteile von Verpackungsmaterialien für Getränkeverpackungen³

Das Potential des Polyesters PET wurde erst spät entdeckt^{4,5}. In den sechziger Jahren kam es auf Kosten des Polyamids als Faser- und Folienpolymer auf und dann in den achtziger Jahren als Flaschenpolymer⁶. PET wird heute in ähnlichen Mengen produziert wie die bisher führenden Polyolefine. Seine Weltjahresproduktion betrug 2008 nahezu 40 Mt/a (Polypropylen: 45 Mt/a).

Das Haupteinsatzgebiet des PET ist heutzutage noch nicht der Verpackungssektor, sondern immer noch die Faser- und Textilproduktion. Mehr als die Hälfte des PET wird zu Textilfasern versponnen (Abb. 1.2). Zudem wird PET in kleinen Mengen auch als Folien oder Formkörper verwendet.

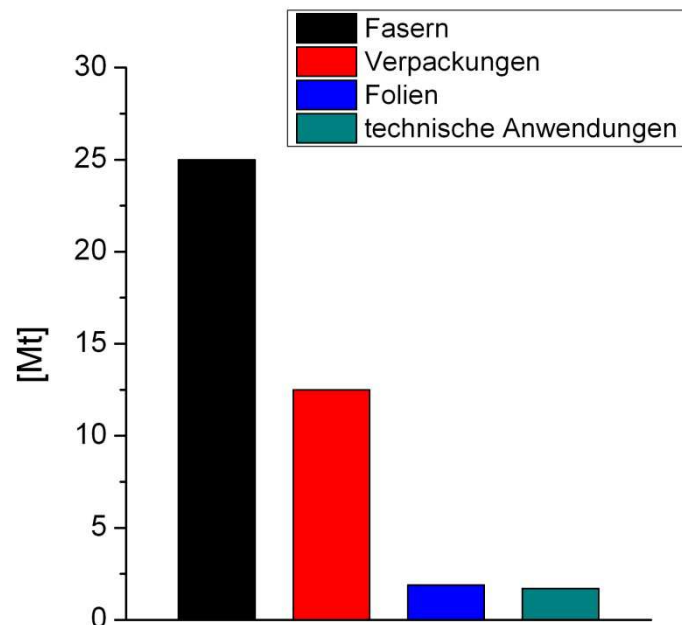


Abb. 1.2: Einsatzgebiete des PET³

Das Faser-PET unterscheidet sich vom Flaschen-PET in der Länge seiner Polymerketten. Für den Spinnprozess wird kurzkettiges und somit niedrigviskoses PET benötigt¹³. Aus den dünnflüssigen, hochgradig orientierten Schmelzen kristallisiert PET hervorragend, woraus die Festigkeit der Fasern resultiert. Bei PET-Flaschen ist eben diese Kristallisation aber nicht erwünscht. Das PET muss amorph sein, damit die Flaschen transparent bleiben. Daher verwendet man sehr langkettige PET-Typen. Aus ihren hochviskosen Schmelzen kristallisiert das PET nur sehr langsam⁷⁻¹⁰. Beim Produktionsprozess der PET-Flaschen wird so schnell abgekühlt, dass das PET völlig amorph bleibt.

Diese Arbeit befasst sich mit der Chemie des PET. Die große PET-Menge im Umlauf fällt schließlich als Abfall an. Aus ihm kann das PET vor allem aus den Flaschen, in dem es sehr rein vorliegt, gut recycelt und der Neuware wieder zugemischt werden. Alternativ kann man das PET aber auch chemisch recyceln. Als Polyester ist PET reaktiv und vielfältig modifizierbar. Andere, höherwertige Polymere wie Polyphthalamide (PPA) und thermo-

plastische Elastomere (TPE) können aus PET gewonnen werden. Dieses Upcycling des PET-Abfalls ist Thema dieser Arbeit.

1.1 Polyethylenterephthalat (PET)

PET besteht aus Ethylenglycol- und Terephthaloyl-Einheiten, die zusammen den Monomerbaustein bilden (Abb. 1.3). Es zeichnet sich durch eine recht hohe Glas temperatur ($T_g = 80\text{ °C}$) und einen sehr hohen Schmelzpunkt ($T_m = 260\text{ °C}$) aus. Die mechanischen Kennwerte, der Elastizitätsmodul E , die Zugfestigkeit σ und die Bruchdehnung ε kennzeichnen es als zähen Thermoplasten.

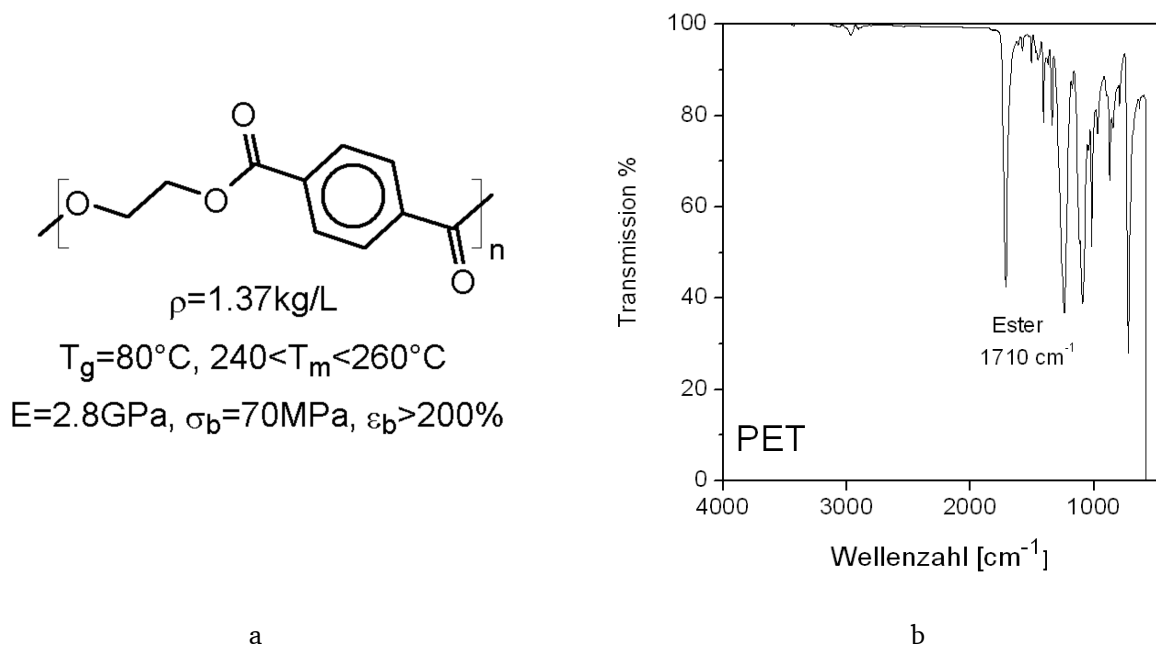


Abb. 1.3: PET: (a) Formel, Dichte ρ , Glas temperatur T_g , Schmelzpunkt T_m , Modul E , Bruchspannung σ und -dehnung ε , (b) IR-Spektrum mit Esterpeak

Wie die meisten Polyester wird auch PET in einem zweistufigen Verfahren hergestellt¹¹. Im ersten Schritt wird durch eine Umesterungs- oder Veresterungsreaktion ein Vorkondensat erzeugt, das im zweiten Schritt, der eigentlichen Polykondensation, dann zum langkettigen PET aufgebaut wird. Die erreichbare Molmasse wird aufgrund von Nebenreaktionen begrenzt, vor allem von der gegenläufigen Hydrolyse. Um hohe Molmassen zu realisieren, wird meist als dritte Stufe eine Festphasenpolykondensation angeschlossen^{12-16,89}.

Als Rohstoffe für die Herstellung von PET dienen Ethylenglykol (EG) sowie Terephthalsäure (TPS) oder dessen Diester, das Dimethylterephthalat (DMT). TPS war lange nicht in der für die Polykondensation erforderlichen Reinheit verfügbar, weshalb alte Verfahren das DMT einsetzten. Dieses Problem existiert nicht mehr. Moderne PET-Anlagen verwenden heutzutage fast nur noch TPS. Einige Anlagen, die vom DMT ausgehen, sind nur noch beim Faser-PET zu finden. Im Folgenden werden die in Abb. 1.4 dargestellten Herstellungsprozesse aus TPS und DMT erläutert.^{95,121,124}

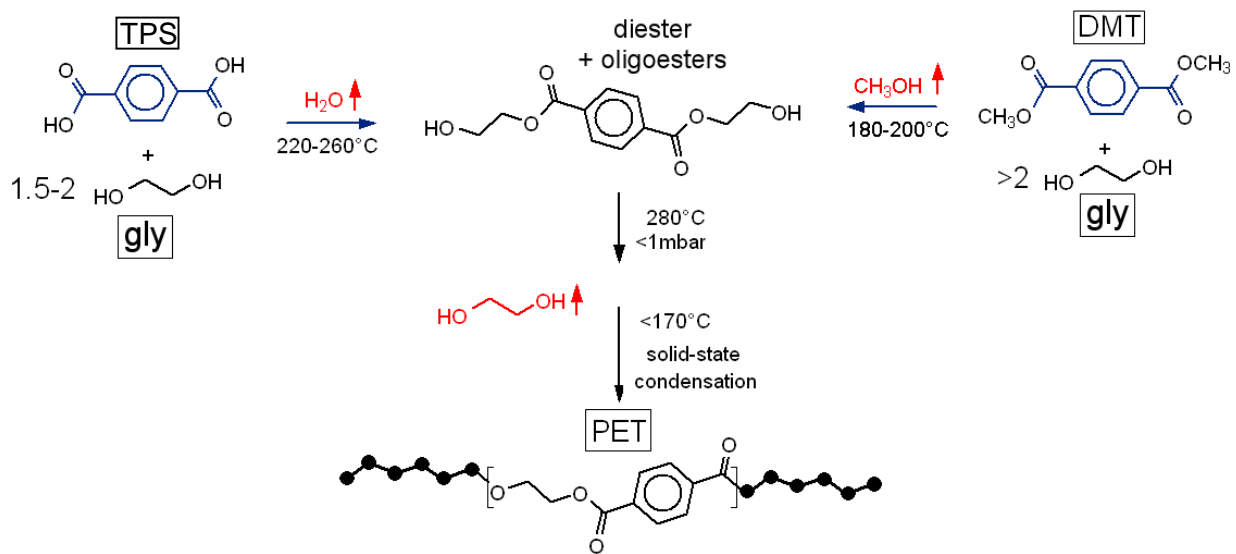


Abb. 1.4 Synthese des PET aus der Terephthalsäure (TPS) oder dem Dimethylterephthalat (DMT)

1.1.1 Synthese aus DMT

Der DMT-Prozess lässt sich in zwei Stufen einteilen (Abb. 1.4): In der ersten wird DMT mit EG zum Diester Bishydroxyethylterephthalat BHET und Oligomeren umgeestert. Dieses Gemisch wird dann in der Stufe der Polykondensation zu langkettigem PET aufgebaut. Ein vereinfachtes Fließschema der kontinuierlichen PET-Herstellung aus DMT ist in Abb. 1.5 dargestellt¹⁷.

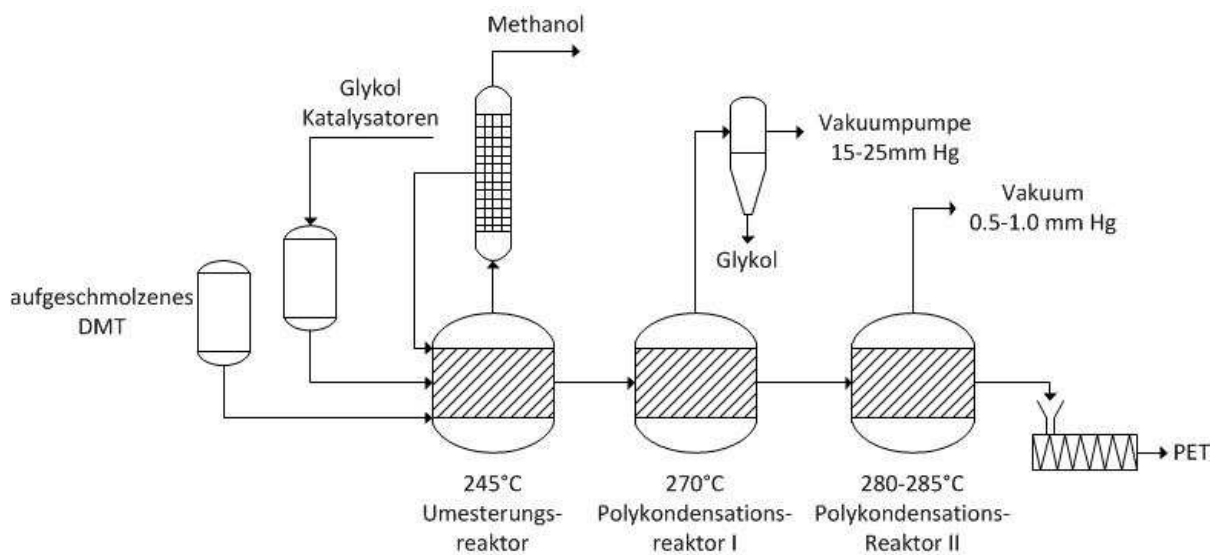


Abb. 1.5: Fließbild des PET-Herstellungsprozesses aus DMT

Das flüssige DMT-EG-Eduktgemisch wird zunächst unter Abspaltung von Methanol in einer Rührkesselskaskade bei einer Verweilzeit von 4 h vorkondensiert. Um eine vollständige Umesterung des DMT zu gewährleisten, wird mit einem Überschuss von 1.4-1.7 an EG gearbeitet. Die Temperatur wird von Kessel zu Kessel stetig erhöht, von 200°C bis auf 275°C. Als Katalysatoren dienen schwach basische Metalloxide, -alkoxide oder -acetate wie beispielsweise Mangan- oder Cobaltacetat¹⁸.

Im Anschluss wird das Vorkondensat in die Polykondensationsreaktoren überführt. Auch in dieser Stufe werden meist mehrere in Reihe geschaltete Reaktoren verwendet. Der Druck wird von Reaktor zu Reaktor allmählich auf 1 mbar erniedrigt, um die Kondensation bei Temperaturen bis 285°C durch Abdestillieren von EG voranzutreiben. Als Polykondensationskatalysatoren werden Sb-, Ge- oder Ti-Verbindungen eingesetzt, vor allem Oxide, Acetate oder Alkoxide¹⁹⁻²². Problematisch ist die stetig ansteigende Viskosität der Schmelze, die die Durchmischung und den Abtransport des EG erschwert. Beides wird durch Ringe und Scheiben im Reaktor gefördert, die innere Oberfläche schaffen und die Schmelze in dünne Schichten aufteilen²³.

Um zu Molmassen von $M_n > 40$ kDa zu gelangen, wird das getrocknete PET aus dem Reaktor noch einer Festphasenpolykondensation unterzogen^{12-16,89}. Es wird als Pulver mit einer großen

Oberfläche bis zu 20 h auf 170 °C erhitzt, wobei das EG ausgetrieben wird. Dabei kondensiert das PET nach (Abb. 1.6). Bei Temperaturen > 170°C versintern die Körner, wobei Oberfläche verloren geht (Abb. 1.7).

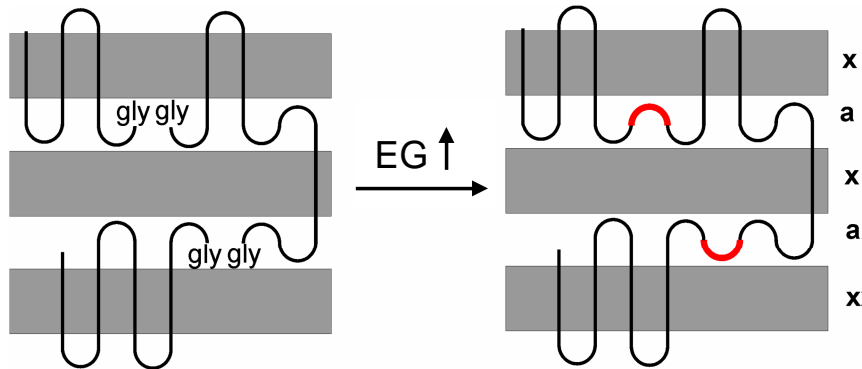


Abb. 1.6: Festphasenkondensation von PET: Durch das Austreiben von EG werden die PET-Ketten verlängert

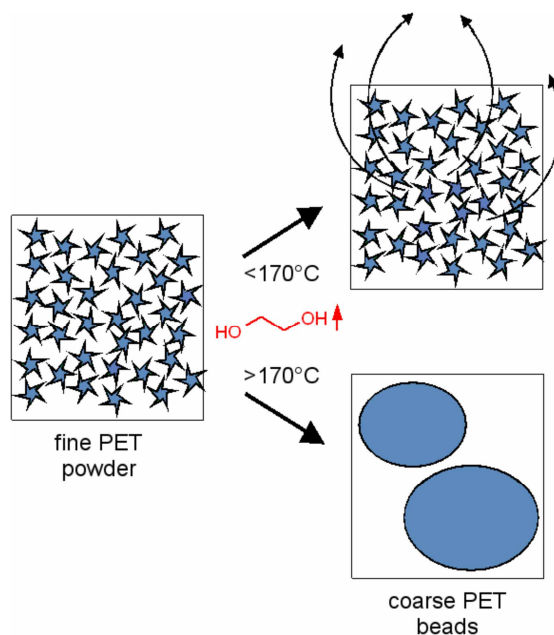


Abb. 1.7: Feststoffkondensation: Bei Temperaturen unter 170°C bleiben die feinen PET-Körner unverändert, darüber aggregieren sie zu groben Kugeln mit geringer Oberfläche

1.1.2 Synthese aus TPS

Bei der Herstellung von PET aus TPS und EG ist der erste Schritt nicht eine Um- sondern eine Veresterungsreaktion. Ein Überschuss von 1.5-2 an EG ist üblich¹¹. Probleme bereitet die

schlechte Löslichkeit der TPS in EG. Sie lässt sich durch erhöhten Druck (3-5 bar) und höhere Temperaturen bis 285°C beheben. Die Veresterung hat gegenüber der Umesterung zwei Vorteile: Zum einen entsteht Wasser anstatt giftigem Methanol und zum anderen sind Katalysatoren nicht zwingend notwendig, da der Prozess autokatalytisch verläuft (Abb. 1.8)^{24,25}. Die Vorkondensation und die anschließende Polykondensation ähneln den Stufen des DMT-Verfahrens außer bei der Katalyse.

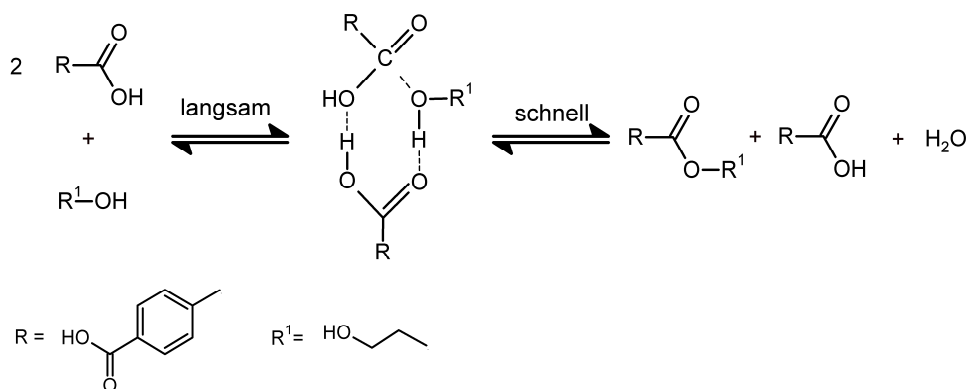


Abb. 1.8: Autokatalyse bei der Veresterungsreaktion von TPS und EG

Heute werden nur noch PET-Fabriken für das TPS-Verfahren gebaut, und zwar nur noch solche, die Flaschen-PET liefern. Faser-PET stammt entweder aus alten Anlagen oder wird durch Abbau des Flaschen-PET gewonnen, wobei als Rohstoff überwiegend der Flaschenabfall dient.

1.1.3 Nebenreaktionen bei der PET-Herstellung

Die PET-Kondensation wird von Nebenreaktionen des EG und der PET-Ketten selbst gestört (Abb. 1.9). Das EG kann dimerisiert oder oxidiert werden. Bei der Dimerisierung entsteht Diethylenglykol (DEG), das direkt in die PET-Kette eingebaut wird. So entsteht ein Copolymer mit niedrigerem Schmelzpunkt, das noch schlechter als PET kristallisiert²⁶. Die Oxidation des EG ist störender, weil sie Acetaldehyd produziert²⁷⁻³¹. Dieser kann zu Kohlendioxid und Wasser weiter oxidiert werden. Er selbst stellt aber ein ernstes Problem dar. Störend ist weniger seine relativ geringe Giftigkeit, sondern sein unangenehmer Geschmack. Gerade bei den Mineralwässern ohne Eigengeschmack muss erhöhter Aufwand betrieben werden, um

eine Migration des Acetaldehyds in den Flascheninhalt zu unterbinden. Heute werden die Flaschen dazu innen im PICVD-Verfahren (plasma impulse chemical vapour deposition) mit dünnen SiO_x -Barrierschichten ausgekleidet^{32,33}.

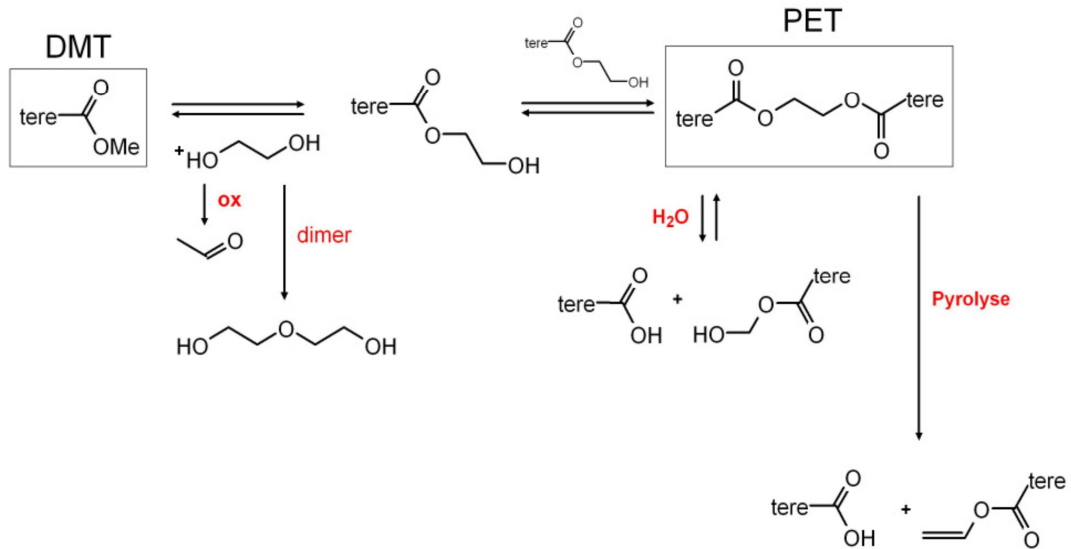


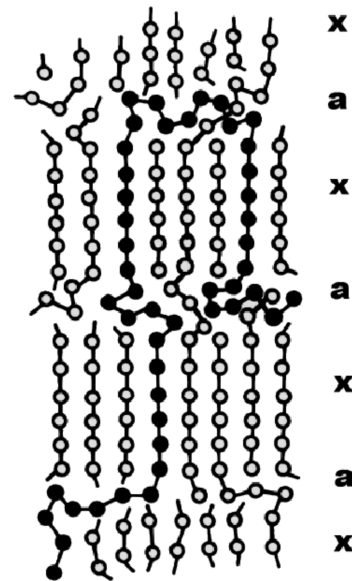
Abb. 1.9: Nebenreaktionen bei der PET-Herstellung: Oxidation (ox) und Dimerisierung (dimer) des EG, sowie Kettenspaltung durch Hydrolyse (H_2O) und Pyrolyse

Die PET-Ketten können zudem durch Pyrolyse oder Hydrolyse gespalten werden³⁴. Bei der Esterpyrolyse entstehen freie Carbonsäurefunktionen und olefinische Doppelbindungen. Diese verursachen Verfärbungen. Die reversible Hydrolyse liefert freie Carbonsäure- und Alkohol-Endgruppen.

1.2 Kristallinität von PET

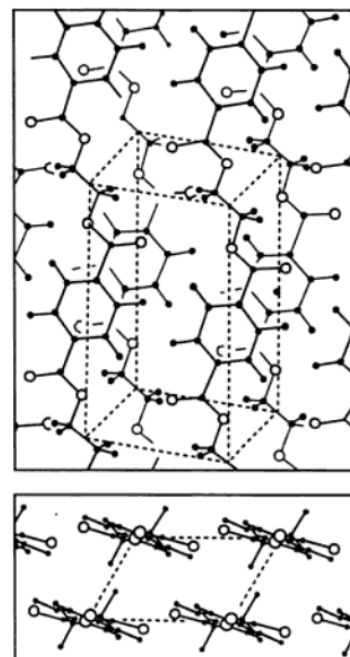
Wie alle teilkristallinen Kunststoffe kristallisiert auch PET in der polymertypischen Lamellenstruktur³⁵. Auf nanoskopischer Skala wechseln sich dünne Kristalllamellen mit amorphen Zwischenschichten ab (Abb. 1.10). Diese Nanostruktur wächst in Form einer Überstruktur von Sphärolithen in die Schmelze hinein.

Abb. 1.10: Lamellenstruktur
eines teilkristallinen Polymers:
Kristalllamellen (x) wechseln sich
mit amorphen Zwischenschichten (a) ab



Die Kristallstruktur, die schon in den 1950er Jahren bestimmt wurde, weist als Elementarzelle eine triklin Struktur auf (Abb. 1.11)³⁶. In isotropen PET-Schmelzen ist die Kristallisationsgeschwindigkeit der Sphärolithe sehr klein, im Bereich von nur $10 \mu\text{m}/\text{min}$ ³⁸. Als Vergleich können $400 \mu\text{m}/\text{min}$ beim POM und $5000 \mu\text{m}/\text{min}$ bei HDPE dienen. Die Kristallisation ist deshalb so langsam, weil PET beim Abkühlen schon früh gläsern erstarrt. Deshalb kann die Kristallisation des PET so leicht verhindert werden. Polycarbonat (PC) lässt sich wegen seiner besonders hohen Glas temperatur sogar fast gar nicht kristallisieren. In den anisotropen Schmelzen des Faser-PET, die die Spinn düse verlassen, läuft die PET-Kristallisation dagegen viel schneller. Abhängig von der Spinn geschwindigkeit werden Kristallinitätsgrade bis zum möglichen Maximum von 40% erreicht³⁸.

Abb. 1.11: Triklone Elementarzelle des PET
nach [37] $a = 4.56$, $b = 5.94$, $c = 10.75 \text{ \AA}$;
 $\alpha = 98.2^\circ$, $\beta = 118^\circ$, $\gamma = 112^\circ$; $\rho = 1.455 \text{ g/cm}^3$



1.3 Recycling von Flaschen-PET

Die Produktionsmenge des PET liefert entsprechend viel Abfall-PET. Dieser Abfall stellt keine direkte Gefahr für Mensch und Umwelt dar, wird aber dennoch als schädliches Material eingestuft, weil die PET-Flaschen als Hohlkörper die Deponien aufblähen³⁹. Deshalb wird das Sammeln von PET-Flaschen in Deutschland seit 2003 durch ein Pflichtpfand unterstützt. Die Sammelquoten sind hier und in anderen entwickelten Nationen sehr hoch, in Entwicklungsländern aber noch gering. Die Entwicklung der EU- und deutschlandweit gesammelten PET-Flaschen ist in Abb. 1.12 dargestellt.

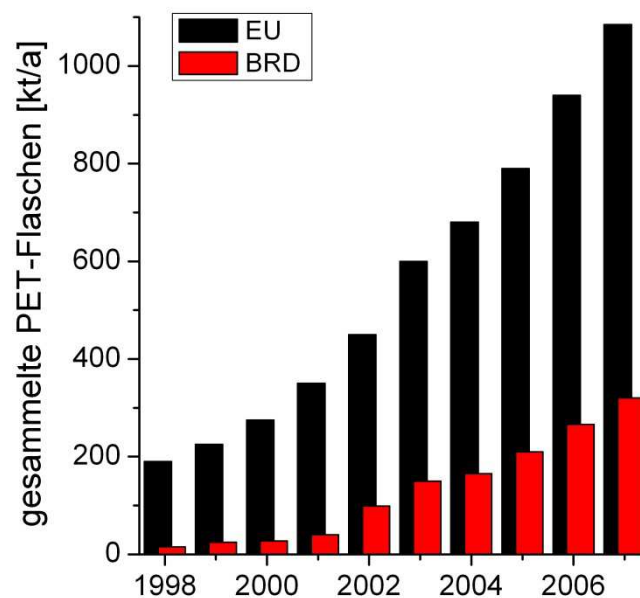


Abb. 1.12: Menge der gesammelten PET-Flaschen in Europa und Deutschland³

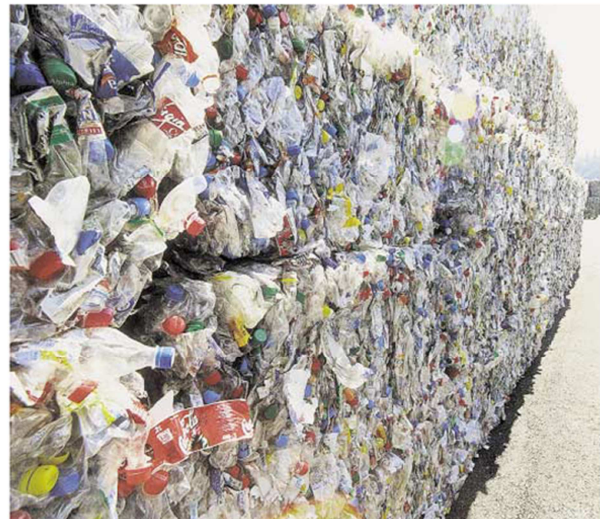
Schließlich müssen diese Flaschen aber doch ausgemustert werden, weil sie zu verkratzt, verbeult, zerstört oder verschmiert sind. In einer Hinsicht sind aber auch diese Flaschen noch praktisch neu: Das PET in ihnen ist immer noch fast unverändert in seinem Originalzustand. Das Abfall-PET ist deshalb eine ergiebige, wertvolle Rohstoffquelle. Deshalb entwickelte sich schon früh ein Gewerbe des Rezyklierens von Abfall-PET. Zu unterscheiden sind Prozesse des werkstofflichen und chemischen Recycling.

1.3.1 Werkstoffliches Recycling

Beim werkstofflichen Recycling wird Abfall-PET wieder zu Flaschen-PET aufgearbeitet. Der mit Etiketten, Klebstoffen und Schmutz verunreinigte Flaschenabfall wird gewaschen und zu sauberen Flakes zerschreddert (Abb. 1.13). Die Flakes werden zweierlei Weiterverwendungen zugeführt:

Beim Bottle-to-Bottle Recycling werden sie bei der Flaschenherstellung anteilig mit PET-Neuware gemischt. Ihre Ketten sind meist durch Hydrolyse etwas verkürzt, weshalb sie zur Kettenverlängerung oft vorher einer Feststoffkondensation nach Abb. 1.7 unterzogen werden^{1,40}.

Abb. 1.13:
Gesammelte, zu Ballen
verpresste PET-Flaschen
und PET-Flakes
nach der Aufreinigung



Immer häufiger wird aber das Bottle-to-Fibre-Recycling⁴¹. Der Großteil des in den westlichen Ländern anfallenden PET-Abfalls wandert nach Fernost, vor allem nach China, dem größten Faserproduzenten der Welt. Dort werden aus den PET-Flakes durch Schmelzespinnen PET-Fasern erzeugt und weiter zu Textilien verarbeitet (Abb. 1.14). Die hydrolytische

Kettenverkürzung des Abfall-PET ist dabei sogar ein Vorteil. Mit dieser Umwandlung in Textilien ist eine enorme Wertsteigerung verbunden, weshalb man von Bottle-to-Fibre-Upcycling sprechen muss. So hergestellte PET-Fasern machen mittlerweile bereits 8% der Weltjahresproduktion an PET-Fasern aus⁴².

Daneben wurde Abfall-PET auch als Komponente von Polymerblends und Kompositen eingesetzt⁴³⁻⁴⁷. Solche Versuche führten aber nie zu Industrieproduktionen.



Abb. 1.14: Badehose aus recykliertem Flaschen-PET

1.3.2 Chemisches Recycling

PET eignet sich als Polyester ausgezeichnet für das chemische Recycling, weil seine Estergruppen hoch reaktiv sind^{39,48-53}. Wie in Abb. 1.15 dargestellt können die Ester hydrolysiert, alkoholysiert, acidolysiert und aminolysiert werden.

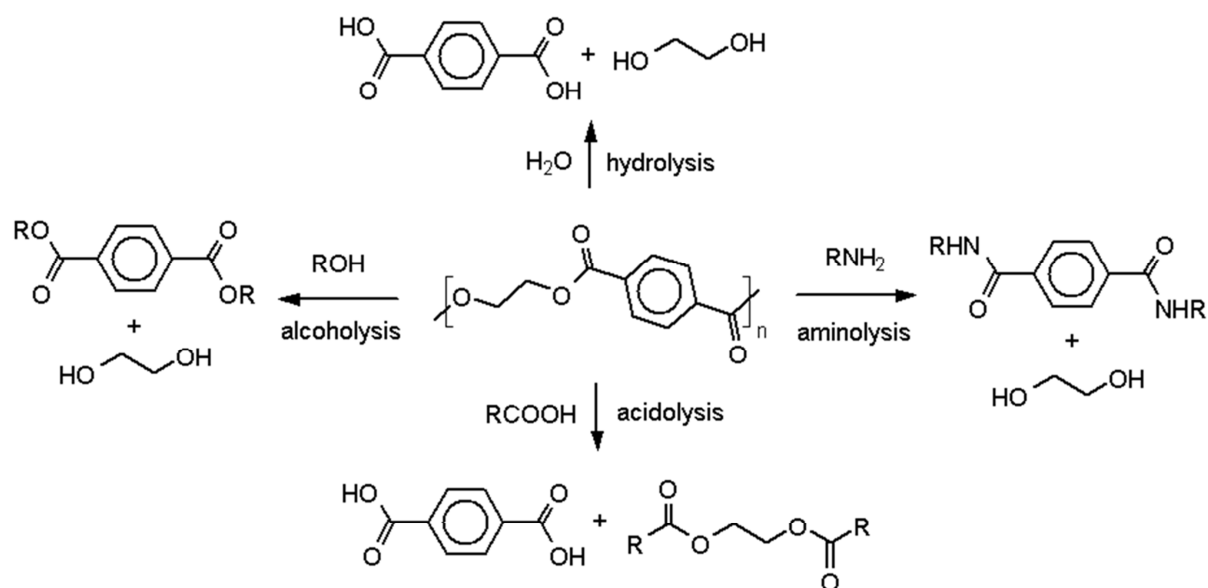


Abb. 1.15: Reaktionen des PET: Hydrolyse, Aminolyse, Acidolyse und Alkoholyse

Die alkalische Hydrolyse von PET zu TPS und EG wurde vielfach in der Literatur beschrieben⁵⁴⁻⁵⁸. Ihr Vorteil ist, dass auch verunreinigtes PET verwertet werden kann. Allerdings fallen beim Abbauprozess anorganische Salze an. Die Acidolyse von PET mit Mineralsäuren ist ähnlich⁵⁹⁻⁶². Deshalb spielen beide Abbauprozesse eine untergeordnete Rolle. Auch die neutrale Hydrolyse von PET wurde beschrieben⁶³⁻⁶⁶, ohne aber eine Rolle beim chemischen Recycling von PET zu erlangen.

Bisher kommerziell umgesetzt wurden dagegen Abbaureaktionen am PET mit Alkoholen, speziell die Glykolyse⁶⁷⁻⁷² und die Methanolyse⁷³⁻⁷⁸. Bisher werden diese Prozesse jedoch noch kaum mit Abfall-PET durchgeführt. Sie sind vielmehr üblich bei der Aufbereitung von Fehlchargen der PET-Produktion, dem sogenannten process waste. Die Methanolyse dient der Rückgewinnung der Monomeren. Die Kinetik dieser Prozesse ist literaturbekannt⁷⁸⁻⁸⁰. Neben Glykol fällt DMT an.

Bei der Glykolyse entsteht als Produkt ein Gemisch aus BHET und Oligomeren, vergleichbar dem Vorkondensat bei der PET-Herstellung. Wird die Glykolyse nicht bis zum vollen Umsatz getrieben, erhält man ein Gemisch aus höheren Oligomeren. Aus diesen können aromatische Polyesterdiole für Polyurethanschäume gewonnen werden⁸¹. Auch ungesättigte Polyesterharze (UP)⁸² und Vinylester-Harze⁹¹ aus Flaschen-PET wurden schon beschrieben. Vollständig oder

teilweise glykolyisierte PET-Abfälle wurden dazu mit Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure umgesetzt. Solche UP-Harze eignen sich als Komponenten für Lacke und Beschichtungen. Nur in einem Fall wurde bisher die Glykolyse mit oligomeren Polyesterdiolen erforscht⁹⁰. Dieser Reaktionstyp wird in dieser Arbeit aber eine große Rolle spielen.

Die Aminolyse wird bisher nur bei der Modifizierung von Faseroberflächen⁸³, nicht aber beim chemischen Recycling von Flaschen-PET durchgeführt. In der Literatur finden sich nur wenige Ansätze zu aminolytischen Verfahren⁸⁴⁻⁸⁷. Durch die Aminolyse von PET mit Polyaminen wurden Härter für Epoxidharzsysteme erzeugt⁸⁴. Die Aminolyse mit Ethanolamin liefert Diolen für die Herstellung von Polyurethanschäumen, Lacken oder Klebstoffen⁸⁸.

Bei den bisher referierten Arbeiten fällt auf, dass das PET meist abgebaut wurde. Zu Verfahren, wie Abfall-PET in andere Polymere umgewandelt werden kann, gibt es kaum Angaben in der Literatur.

Eben diese Problematik des Polymer-to-Polymer-Recyclings ist Thema dieser Arbeit.

1.4 Ziel der Arbeit: Alternativen des chemischen Recyclings

In Kap. 1.3.1 wurde das Bottle-to-Fibre-Verfahren als Upcycling des Abfall-PET bezeichnet, weil seine Produkte mit Mehrwert verbunden sind. Dieses Verfahren hilft der chinesischen, nicht aber der europäischen Industrie. Als Alternative bietet sich das Upcycling des Abfall-PET durch chemische Umwandlungen in andere Polymere an, insbesondere mit Hilfe der Aminolyse und der Alkoholyse. Zwei Produktklassen könnten aus Abfall-PET gewonnen werden, erstens thermoplastische Elastomere (TPE) und zweitens hochschmelzende Polyphthalamide (PPA). Ziel dieser Arbeit war, für diese Polymere Verfahren zu entwickeln.

1.4.1 Polyphthalamide (PPA)

Als Polyphthalamide (PPA) werden teilaromatische Homo- oder Copolyamide aus aromatischen Dicarbonsäuren wie der Terephthal- oder Isophthalsäure (IPS) und aliphatischen Diaminen bezeichnet. Am Markt sind sowohl teilkristalline als auch amorphe PPA-Typen. Erstere zeichnen sich durch sehr hohe Schmelzpunkte und letztere durch hohe Glasübergänge aus. Dem verdanken die PPA ihren Stellenwert als Hochleistungspolyamide, die die Thermoresistenz der gängigen aliphatischen Polyamide weit übertreffen^{92,93,95}.

Die teilkristallinen PPA werden stets aus einer aromatischen Dicarbonsäure und einem aliphatischen Diamin hergestellt. Ihre Kurzbezeichnung PAnT gibt die Zahl n der C-Atome im Diamin an (Abb. 1.16). Auch PPA aus aromatischen Diaminen und aliphatischen Dicarbonsäuren werden in der Literatur beschrieben, sie werden bisher aber nicht produziert⁹⁶. Wie in Abb. 1.16 dargestellt, hängen der Schmelzpunkt und der Glasübergang stark von der Zahl n ab.

Die PPA wie PA6T, die aus den günstigsten Edukten aufgebaut sind, schmelzen leider erst oberhalb der Zersetzungstemperatur. Dies schließt eine thermoplastische Verarbeitung aus. PPA aus längeren Diaminen wie PA12T mit einem Schmelzpunkt von 300 °C sind dagegen thermoplastisch verarbeitbar^{94,99}.

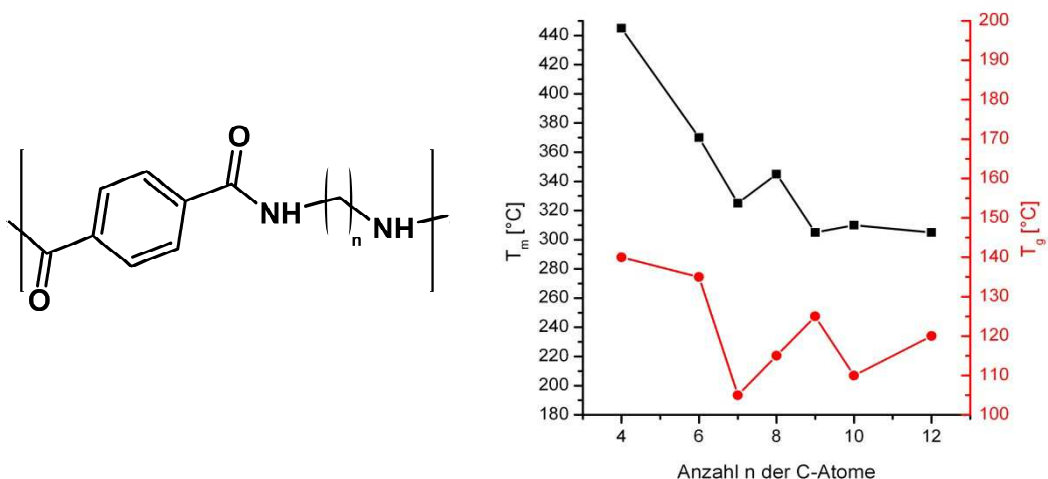


Abb. 1.16: Abhängigkeit des Schmelzpunktes (schwarz) und der Glasübergangstemperatur (rot) von PPA von der Zahl der C-Atome des verwendeten Diamins.

Um das Problem der hohen Schmelzpunkte des PA6T zu beheben, wird es in der Industrie copolymerisiert, entweder mit aliphatischen Dicarbonsäuren wie der Adipinsäure, mit Lactamen wie dem ϵ -Caprolactam oder mit der gewinkelten Isophthalsäure^{97,98}. Das Verhältnis von Terephthalsäure zum Comonomeren wird oft auf 70:30 eingestellt, woraus Polymere mit einem Schmelzpunkt um die 300°C resultieren. Die Comonomeren tragen noch einen anderen Vorteil bei: PA6T ist wegen seiner steifen Ketten äußerst spröde. Bei hinreichendem Einbau von Comonomeren werden die PPA duktiler. Beispiele für kommerzielle PPA-Copolymere sind Ultramid T (BASF, PA6T/6), Amodel (Solvay, PA6T/6I/66) und Grivory (EMS, PA6T/6I). Die PPA haben nicht nur höhere Schmelzpunkte als die aliphatischen Polyamide PA6 und PA66, sondern zeichnen sich auch durch stark verminderte Wasseraufnahme, eine deutlich bessere Formbeständigkeit auch bei erhöhten Temperaturen, geringere Sauerstoffpermeabilität und eine verbesserte Chemikalienbeständigkeit aus⁹⁵. Vor allem in der Patentliteratur finden sich daher Anwendungen in Bereichen wie der Elektroindustrie bei der Herstellung von Leuchtdioden¹⁰⁰⁻¹⁰², im Maschinen- und Anlagenbau als dimensionstabile Mikroformkörper aber vor allem im Automobil- und Flugzeugbau¹⁰³⁻¹⁰⁶. Zunehmend ersetzen diese PPA im Namen des heutzutage so wichtigen, weil energiesparenden Leichtbaus die schwereren Metalle.

Neben den teilkristallinen sind auch amorphe PPA auf dem Markt. Die Kristallisation des PA6T wird meistens vermieden, indem das Hexamethyldiamin durch ein methyliertes Derivat, meist das 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin, ersetzt wird. Ein Beispiel eines amorphen, transparenten PPA-Typen ist Trogamid (Evonik, PA6.3T). Anwendung findet es, wo die thermische oder die Chemikalien- und Lösungsmittelbeständigkeit der billigeren transparenten Kunststoffe wie PMMA oder PC nicht ausreichen.

Die PPA werden im Prinzip wie die Standardpolyamide erzeugt¹⁰⁷⁻¹¹². Ihre Produktion läuft nicht wie bei diesen in kostengünstigen, kontinuierlichen Anlagen, sondern im aufwendigeren Batch-Betrieb. Dies erklärt den höheren Preis.

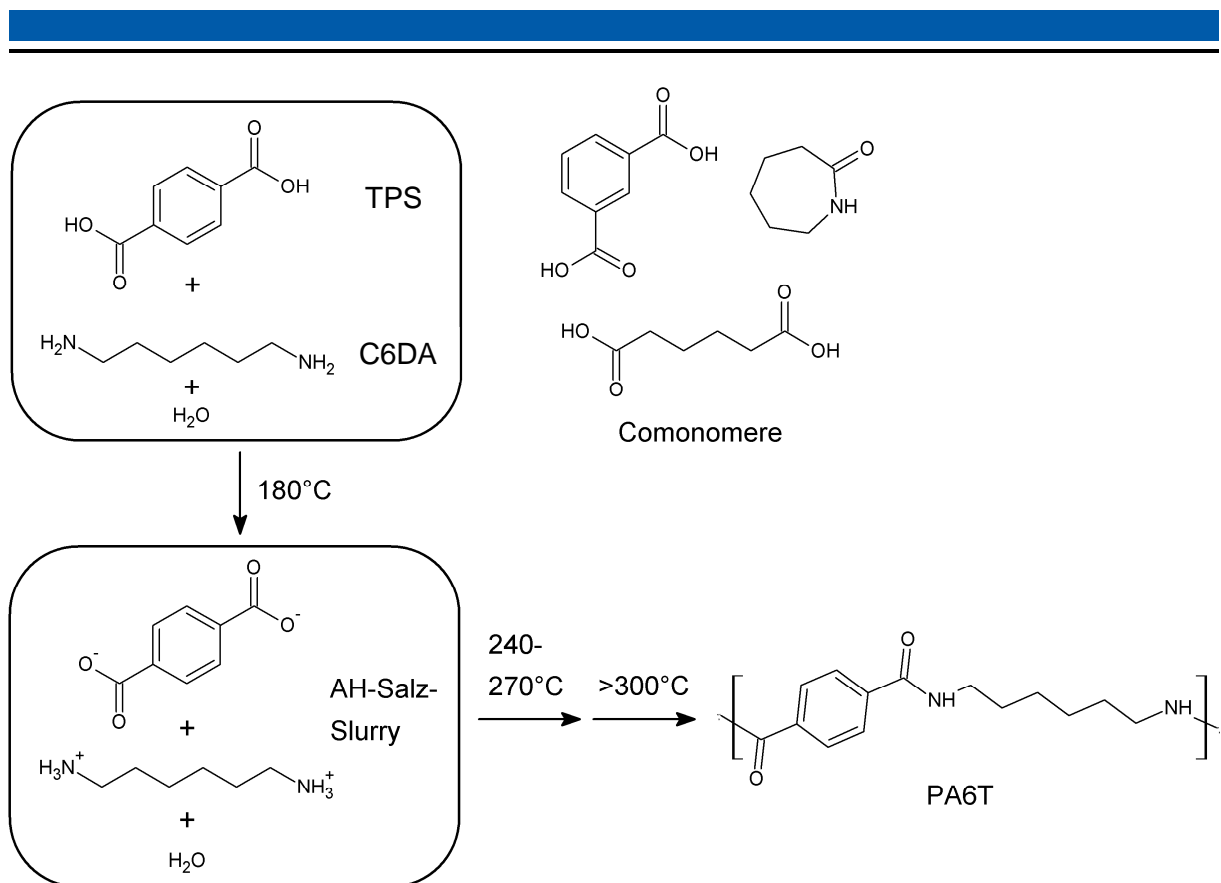


Abb. 1.17: Produktion von PPA über die Ammoniumsalz-Zwischenstufe

Der Prozess ist in Abb. 1.17 dargestellt. Die Polykondensation geht von einer Ammoniumsalz-Slurry der Monomere und Comonomere in wenig Wasser aus, die zunächst bei 180°C homogenisiert wird. Anschließend wird die Temperatur auf bis zu 270°C erhöht und die Polykondensation im Batch-Reaktor durchgeführt, wobei bei hohem Druck ständig Reaktionswasser abgezogen wird. Kritisch sind bei diesem Verfahren erstens die schlechte Wasserlöslichkeit der Oligomeren und zweitens die starke Sublimation der Terephthalsäure.

Bei den teilkristallinen PPA wird die Kondensation nur bis ins Stadium von oligomeren Prepolymeren getrieben, weil längere Polymerketten kristallin ausfallen. Das hinter der Ablassdüse anfallende, trockene Prepolymer muss deshalb anschließend noch entweder als Schmelze im Extruder unter Entgasung bis zum Polymeren aufkondensiert¹¹³ oder als Pulver einer Festphasenpolykondensation unterworfen werden¹¹⁴.

Die Kondensationsgeschwindigkeit ist bei den PPA deutlich geringer als bei den aliphatischen Polyamiden (Abb. 1.18)^{115,116}. Darin äußert sich die verminderte Reaktivität der aromatischen

Carbonsäuren. Aus Abb. 1.18 wird auch klar, dass die Kondensation des PPA schon bei einem Endumsatz von 80 % stehen bleibt und nicht wie beim PA66 erst bei 92 %.

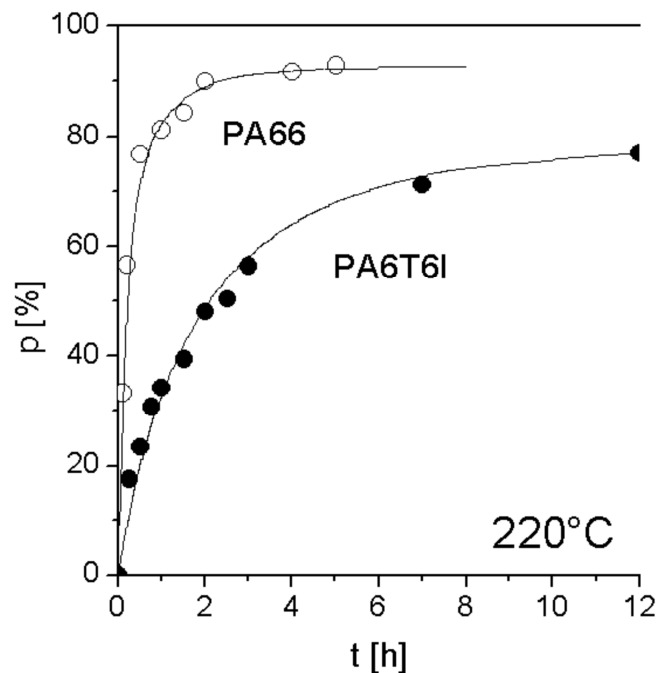


Abb. 1.18: Umsatzkurven von PA66 und PA6T6I (TPS:IPS = 70:30)

Da der Leichtbau in vielen Industriezweigen mehr und mehr Einzug hält, wird auch die Nachfrage nach Hochleistungspolymeren wie den PPA als Metallersatz stetig steigen. Ein Verfahren, das die Herstellung von PPA einfach und billig aus Abfall-PET erlaubt, ist dementsprechend von aktuellem Interesse.

1.4.2 Thermoplastische Elastomere (TPE)

Thermoplastische Elastomere (TPE) sind gummielastische Polymere, die aber im Gegensatz zum klassischen Gummi nicht vernetzt sind und deshalb thermoplastisch verarbeitet werden können^{117,118}. Die TPE erschließen sich immer neue Märkte, weil sie mit ebenso kurzen Taktzeiten wie Thermoplaste geformt werden, also viel schneller als der Gummi. Die elastischen Eigenschaften der TPE werden durch Zweiphasenmorphologien aus einer harten und einer weichen Polymerkomponente erzielt^{119,120}. In Abb. 1.19 sind die Typen zusammengestellt¹²¹. Die zweiphasige Struktur kann mit zwei inkompatiblen Polymeren auf

zwei Weisen erzeugt werden: Die Komponenten werden entweder zu Blends gemischt oder in Copolymerisaten miteinander verbunden.

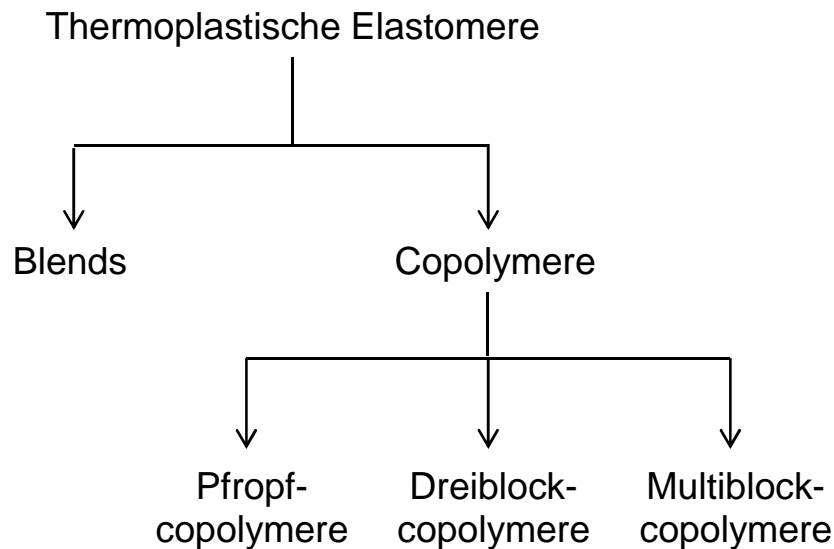


Abb. 1.19: Klassifizierung kommerziell verfügbarer thermoplastischer Elastomere

Bei den Polymerblends stehen die Polyolefinblends mit vernetzten (TPE-V) oder unvernetzten (TPE-O) Weichphasen im Vordergrund. Wichtig sind vor allem Blends aus PP und EPDM¹²². Der Thermoplast bildet die Matrix und die Elastomerdomänen sind in ihr dispergiert. Der große Nachteil der TPE-Blends ist, dass die Phasen chemisch nicht miteinander verbunden sind und die Phasengrenzflächen somit mechanische Schwachstellen darstellen. Die Blends sind entsprechend minderwertig.

Bei den Copolymerisaten sind die beiden Polymerkomponenten dagegen segmentweise miteinander verknüpft. Wichtig sind Dreiblock-¹²³, Multiblock-^{117-119,124} und Pfropf-copolymere¹²⁵⁻¹²⁸, in denen die Hart- und Weichsegmente miteinander alternieren.

Die Dreiblock- und Pfropfcopolymeren mit nur wenigen Segmenten werden vielfach auf Basis von Polystyrol und Polybutadien aufgebaut (SBS, SEBS, HIPS). Die Multiblockcopolymeren mit mehreren und kürzeren Segmenten sind chemisch variabler. Als Weichsegmente werden aliphatische, elastische Polyester und Polyether mit niedrigen Glastemperaturen eingesetzt, als kristalline Hartsegmente Polyurethane (TPU), Polyester (TPEE) und Polyamide (TPA). Die Hartkomponente ist dabei namensgebend (Abb. 1.20).

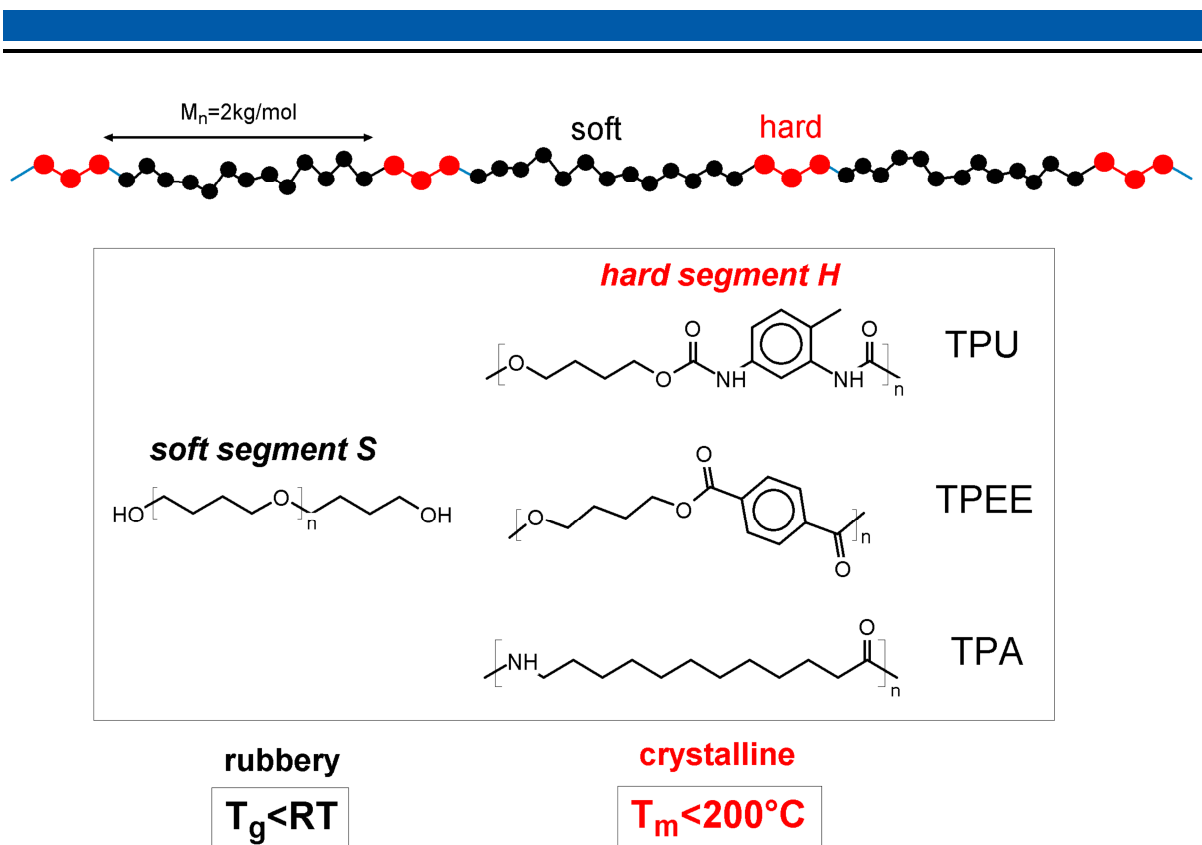


Abb. 1.20: Einteilung der TPE je nach Hartsegment in TPU, TPEE und TPA

Eine nanophasige Struktur aus Multiblockketten der in Abb. 1.20 skizzierten Architektur ist in Abb. 1.21 dargestellt. In einem Prozess der Selbstorganisation trennen sich die Hartsegmente in kristallinen Domänen von der Matrix der Weichsegmente¹¹⁸. Die weiche Matrix erlaubt große Deformationen, die wegen der Rückstellkraft der Hartsegmentdomänen reversibel sind. Die harten Domänen ersetzen somit die Vernetzungspunkte des klassischen Gummis.

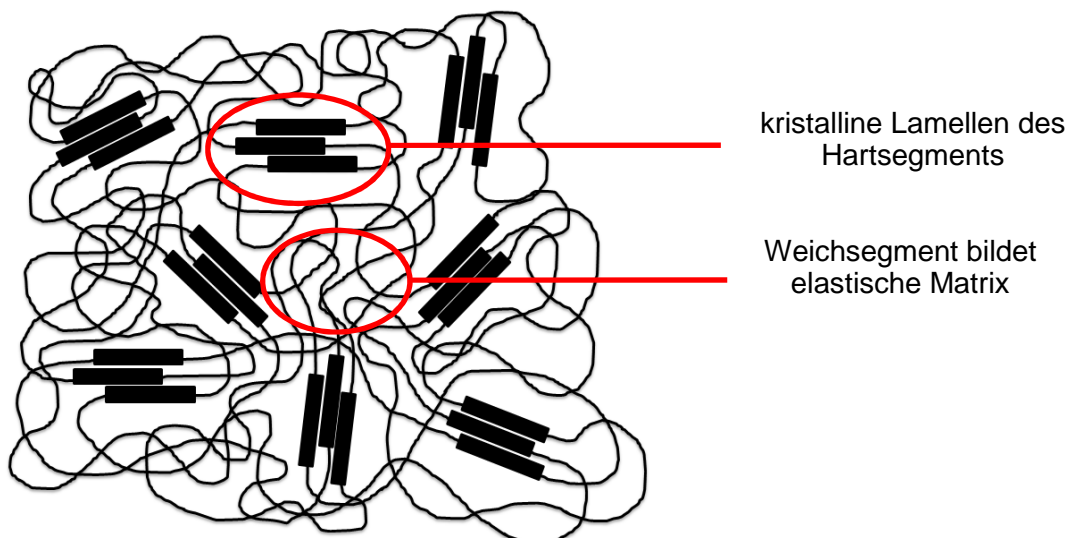
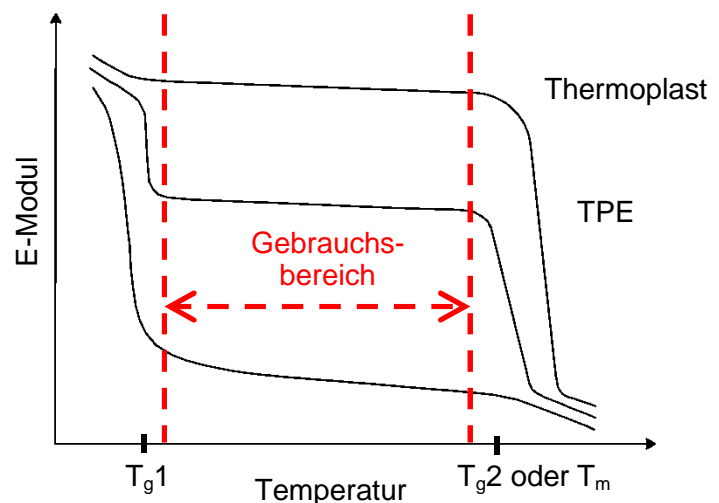


Abb. 1.21: Schema der Struktur von Multiblockcopolymer-TPE

Die mechanischen Eigenschaften der TPE sind von der Nanophasenseparation gekennzeichnet^{117, 128}. Die TPE weisen zwei Übergänge auf, an denen der Modul sprunghaft abnimmt (Abb. 1.22). Bei tiefen Temperaturen erscheint die Glasübergangstemperatur T_{g1} des Weichsegments, bei hohen der Schmelzpunkt T_m (oder die Glasübergangstemperatur T_{g2}) des Hartsegments. Die elastischen Eigenschaften stellen sich im Fenster ($T_m - T_{g1}$) ein, dem Gebrauchsbereich. Darüber bildet das TPE eine reguläre Schmelze.

Abb. 1.22: Schema des Verlaufs des Elastizitätsmoduls von Thermoplasten, TPE und Elastomeren als Funktion der Temperatur



Da die Synthese der TPE über zwei oder mehrere Stufen verläuft, sind sie teurer als Thermoplaste und klassische Elastomere. Sie sind mit ihrem thermoplastisch-elastomeren Eigenschaftsprofil, das mit einfachen Mitteln in weiten Grenzen variiert werden kann, aber auch hochwertiger. Die Umwandlung von PET in solche TPE stellt somit zweifellos ein Upcycling-Prozess dar. Ein Ziel dieser Arbeit war es daher, hochwertige TPE-Multiblockcopolymer aus Flaschen-PET herzustellen. Im Vordergrund standen die Klassen TPEE und TPA.

2 Prinzipien: Polyphthalamide (PPA) aus Flaschen-PET

In Abb. 2.1 sind die wichtigsten Reaktionen von Estergruppen nochmals dargestellt.

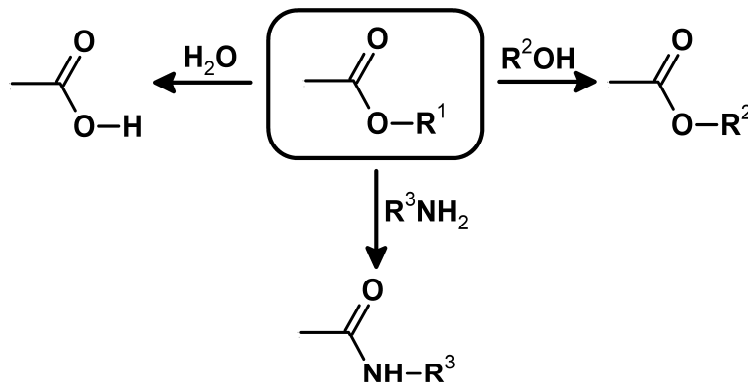


Abb. 2.1: Reaktionen zum Ab- oder Umbau von PET: Hydrolyse, Alkoholyse und Aminolyse

Vom PET gelangt man zu Polyphthalamiden durch Aminolyse. In früheren Arbeiten des DKI wurde die grundsätzliche Frage erforscht, ob man PPA überhaupt aus Estern aufbauen kann^{116,117,129}. Dabei wurde festgestellt, dass die stöchiometrische Aminolyse von PET in der Schmelze nur vernetzte, unbrauchbare Produkte liefert. Auch in der Industrie gibt es kein Verfahren, bei dem Polyamide aus monomeren Diestern aufgebaut werden, da dies stets nur zu Oligomeren führt (Abb. 2.3).

Es erwies sich, dass die Hauptreaktion der Esteraminolyse zum Amid von einer Nebenreaktion der Aminalkylierung begleitet wird. Es handelt sich, wie in Abb. 2.2 dargestellt, um eine sogenannte Acyl-Alkyl-Konkurrenz, die bei vollaromatischen Polyamiden schon vorher nachgewiesen wurde: Das Amin kann die Estergruppe entweder am Carbonylkohlenstoff (Acyl) oder aber am Alkylkohlenstoff (Alkyl) angreifen.

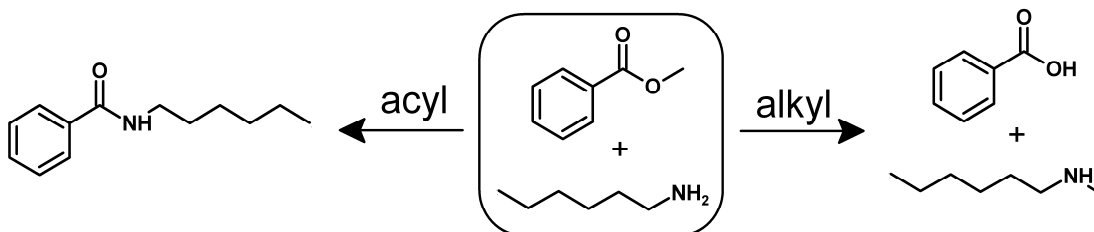
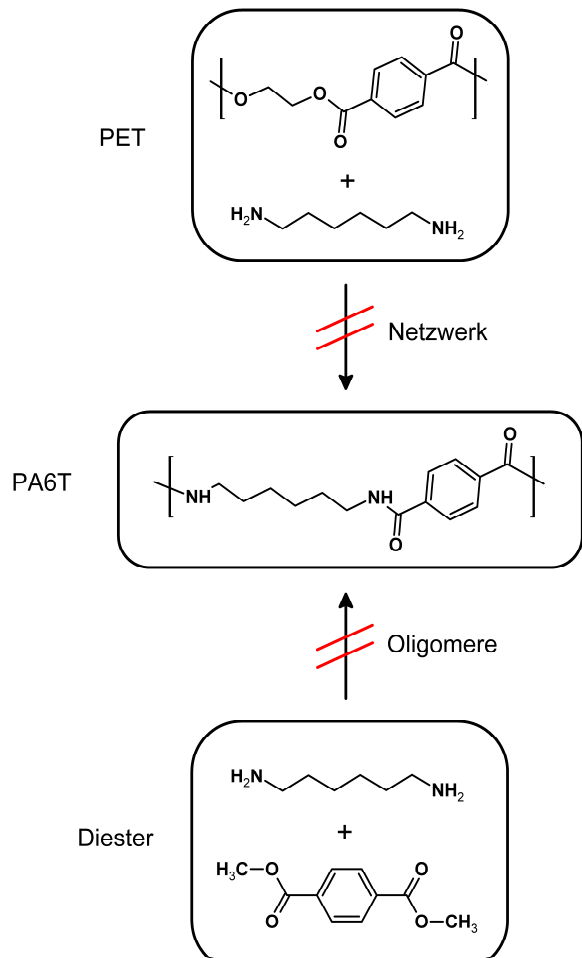


Abb. 2.2: Acyl- Alky-Konkurrenz bei der Esteramidierung



Abb. 2.3: Probleme bei der Herstellung von Polyphthalamid PA6T aus PET oder Dimethylterephthalat und C6DA



In einer Vorläuferarbeit wurde die Modellreaktion von Methylbenzoat (BMe) mit Hexylamin (A) eingehend untersucht. In Abb. 2.4 sind die Mechanismen formuliert:

Der Ester wird in erster Linie in das Amid (BA) umgewandelt. Gleichzeitig sorgt die Nebenreaktion aber für die Alkylierung des Esters (AMe), wobei auch die freie Säure (B) entsteht. Sie macht sich erst bei hohen Temperaturen bemerkbar. Die bei der Alkylierung gebildete Säure B kann mit dem Amin (A) wieder zum Amid BA reagieren. Das Amin kann auch doppelt zum Nebenprodukt AMe_2 alkyliert werden. Die Aminofunktionen von AMe und AMe_2 stehen für die Kondensation zum Amid nicht mehr zur Verfügung. Die Alkylierungsreaktion entspricht somit einer Kettenabbruchreaktion. Bei der Polykondensation von Diestern mit Diaminen bedeutet dies, dass das Kettenwachstum früher oder später durch nichtreaktive mono- oder dialkylierte Aminendgruppen abgebrochen wird: Die Reaktion bleibt auf der Stufe von Oligomeren stehen.

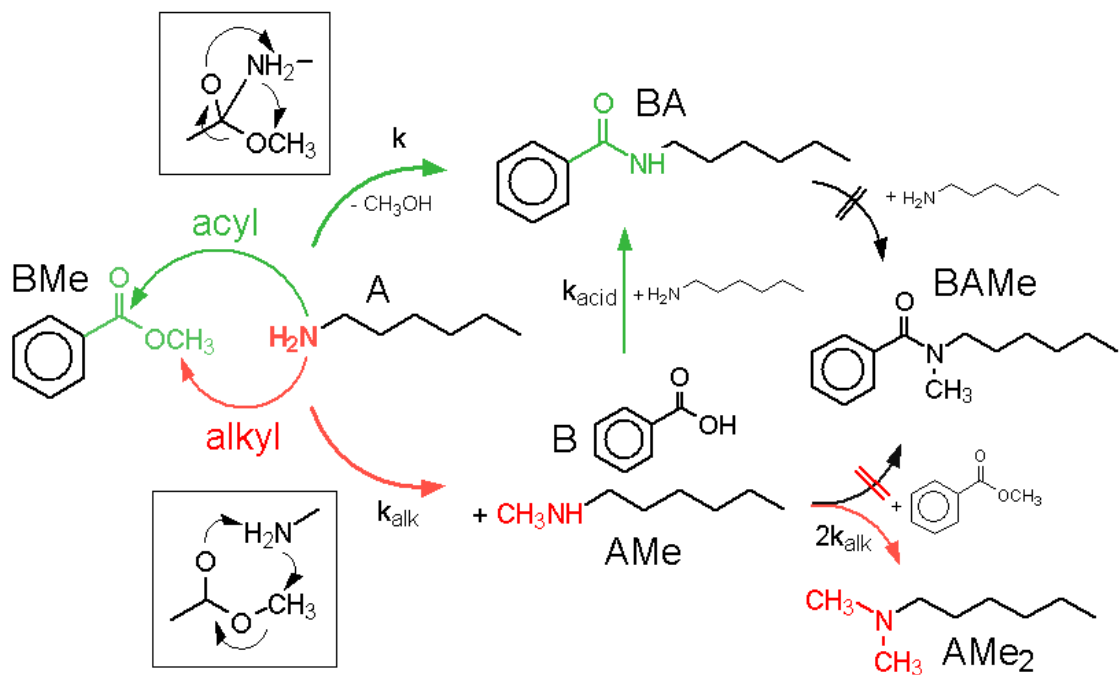


Abb. 2.4: Reaktionssystem bei der Modellreaktion von Methylbenzoat und Hexylamin (Ratenkonstanten der Esteraminolyse (k), der Aminalkylierung (k_{alk}) und der Säureaminolyse (k_{acid}); Amidinolyse grün, Alkylierungen rot)

Für die Amidierung von PET zu PA6T haben diese Nebenreaktionen noch schwerwiegendere Konsequenzen, die in Ref. 129 beschrieben sind. Überträgt man das Modellschema in Abb. 2.4, ergibt sich Abb. 2.5. Drei Amine koppeln sich in die PET-Ketten ein, sowohl das originale Diamin als auch seine alkylierten Derivate, das Mono- und Diethyloldiamin. Dadurch entstehen Kettenenden aus Benzoylamiden der Arten BDA, BDAGly und BDGly₂. Alle tragen am Ende noch reaktive Funktionen, mit denen sie sich wieder in PET-Ketten einkoppeln können. Würden nur die BDA-Einheiten reagieren, entstünde letztlich wunschgemäß das PA6T. Aber auch die Einheiten BDAGly und BDAGly₂ können sich über ihre terminale Hydroxyfunktionen in die Ketten einbauen, wobei Polyesteramide entstehen. Die BDAGly-Einheiten bewirken nur eine geringe Störung der Kettenstruktur. Gefährlich sind aber die BDAGly₂-Einheiten, die zweifach reagieren und so Verzweigungspunkte schaffen. Diese Verzweigungen sind es, die das Produkt schließlich vernetzen.

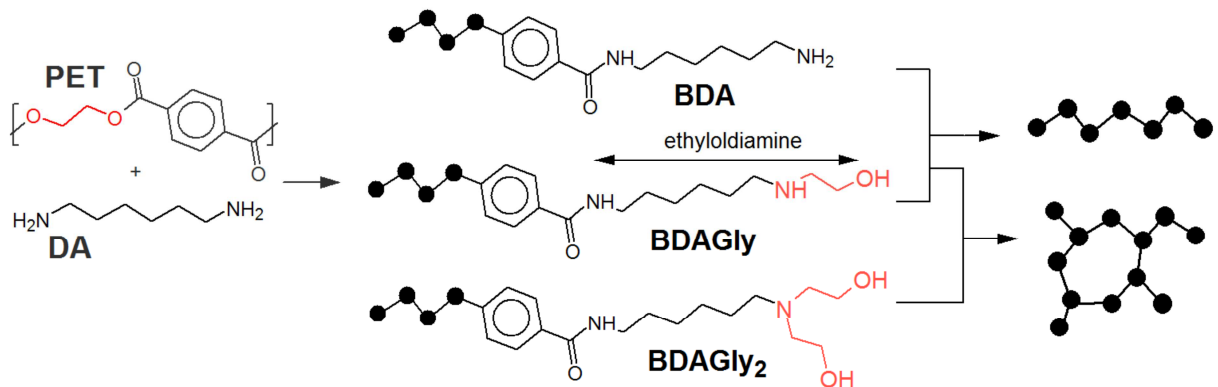


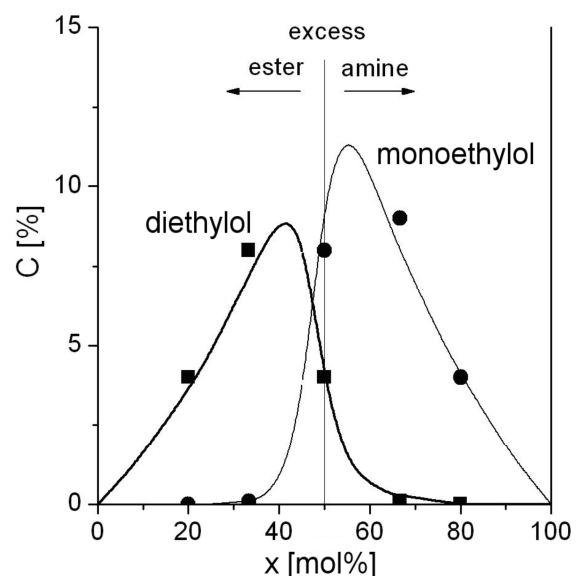
Abb. 2.5: Reaktionen des PET mit dem Diamin DA und seinen alkylierten Derivaten DAGly und DAGly₂

Die stöchiometrische Amidierung des PET zu PPA misslingt also. Es wurde aber beobachtet, dass der Anteil der unerwünschten mono- und diethyloxylierten Amine stark von der Zusammensetzung des Eduktgemisches abhängt: In Abb. 2.6 ist diese als Anteil x der Aminofunktionen definiert:

$$x = \frac{n_A}{n_A + n_S} \quad 2.1$$

Wie man sieht, kann die Bildung von ethyloxylierten Aminogruppen durch einen Überschuss einer der beiden Komponenten weitestgehend unterdrückt werden. Entscheidend ist, dass bei Aminüberschuss ($x > 50\%$) das gefährliche Derivat DAGly₂ kaum auftritt und deshalb die Vernetzung ausbleibt.

Abb. 2.6: Abhängigkeit der Bildung von mono- und diethyloxylierten Aminogruppen von der Zusammensetzung des Eduktgemisches bei der Amidierung von PET



2.1 Prinzipien zur Synthese von PPA aus PET

In dieser Arbeit wurde für die Synthese von PPA aus PET das Prinzip einer zweistufigen Synthese aus einem Abbau- und einem Wiederaufbauschritt erprobt. In Abb. 2.7 wird sie für das Beispiel der Aminolyse mit Hexamethyldiamin (C6DA), die zum PA6T führt, mit der direkten Aminolyse verglichen.

Die direkte Aminolyse des PET musste vermieden werden, und zwar aus zwei Gründen. Erstens hätte sie laut Abb. 2.5 zu Netzwerken geführt. Zweitens hätte sie aber selbst im Erfolgsfall nur das unbrauchbare, weil zu hochschmelzende PA6T geliefert. Mit der Abbau-Aufbau-Strategie lassen sich diese Probleme vermeiden: Im Abbauschritt wird mit einem Aminüberschuss gearbeitet, so dass die Vernetzung ausbleibt. Der Überschuss baut die PET-Ketten zu oligomerem, aminoterminiertem PA6T_M ab, wobei der Index M für die Molmasse der Oligomeren steht. Man kann die Ketten so kurz gestalten, dass sie noch aufschmelzbar sind. Dann werden diese Oligomeren mit einer Disäure wieder aufgebaut, die mit dem Aminüberschuss kondensiert. Dafür darf nicht die Terephthalsäure gewählt werden, weil dies zum PA6T führen würde. Man hat vielmehr die Chance, durch die Wahl der neuen Säure frei gestaltbare Copolymere des PA6T zu konzipieren. Um den Schmelzpunkt nicht zu sehr zu erhöhen und duktile anstatt spröde PPA zu gestalten, empfehlen sich aliphatische Disäuren.

Mit dieser Strategie wird das in der Industrie übliche Prinzip der Copolymerisation von PPA realisiert, allerdings variabler, weil laut Abb. 2.7 keine statistischen Copolymere, sondern Multiblockcopolymere steuerbarer Architektur entstehen. Die erste Stufe muss in einem Reaktor durchgeführt werden. Für die zweite Stufe bietet sich aber als Alternative ein Verfahren der reaktiven Extrusion (REX) an. In Abb. 2.8 ist dies für Adipinsäure formuliert. Mit dem REX-Verfahren ist diese Strategie besonders industrietauglich. In der Literatur findet sich ein Verfahren, bei dem PA6T aus PET hergestellt wird¹³³. Jedoch handelt es sich hierbei um ein aufwendiges Lösungsmittelverfahren. Auch wurden dort nicht die industriell bedeutsamen Copolymere sondern nur die Homopolymere erzeugt.

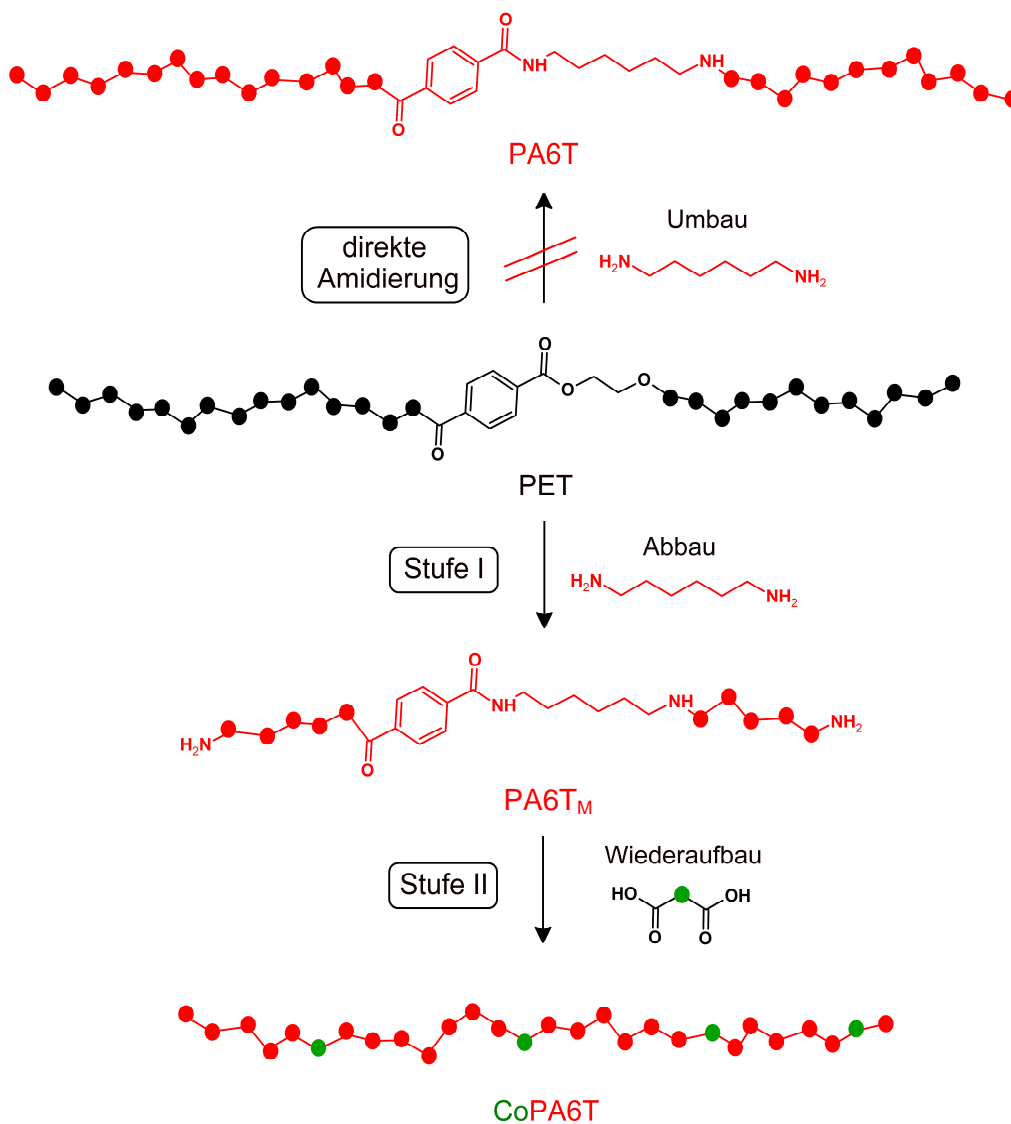


Abb. 2.7: Strategie zur Synthese von teilkristallinen PPA aus PET: Sequenz von Abbau und Aufbau statt der unmöglichen direkten Aminolyse

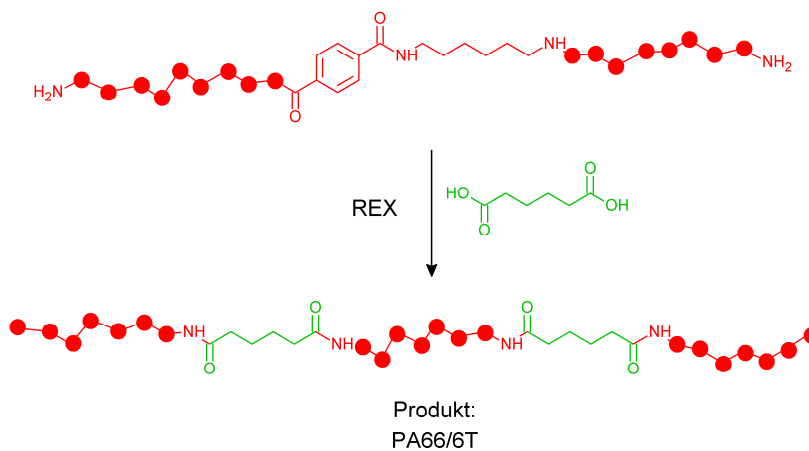


Abb. 2.8: Aufbau von PPA-Oligomeren zu Copolyphthalamiden durch reaktive Extrusion

2.2 Komponenten zur PPA-Synthese

Verwendet wurde langkettiges PET des Typs Polyclear® T86 (Invista Resins & Fibers GmbH), das aus Dimethylterephthalat (DMT) und Glykol speziell für den Flaschenmarkt hergestellt wird, mit einer Molmasse von $M_n = 38$ kDa und einem Schmelzpunkt von $T_m = 249$ °C (Abb. 2.9). Um die Kristallisationsneigung des Polymers zu verringern, wurden stets 2% Isophthal-säure als Comonomer zugesetzt.

Zudem wurden Schnitzel von neuen und rezyklierten Wasser-, Cola- und Fruchtsaft-Flaschen aus PET eingesetzt. Sie bestanden aus Polyclear oder anderen, ähnlichen PET-Typen. Die Flaschen waren innen mit einer mikrometerdicken SiO_x -Barrierschicht beschichtet. Diese hauchdünne Schicht konnte analytisch nicht nachgewiesen werden.

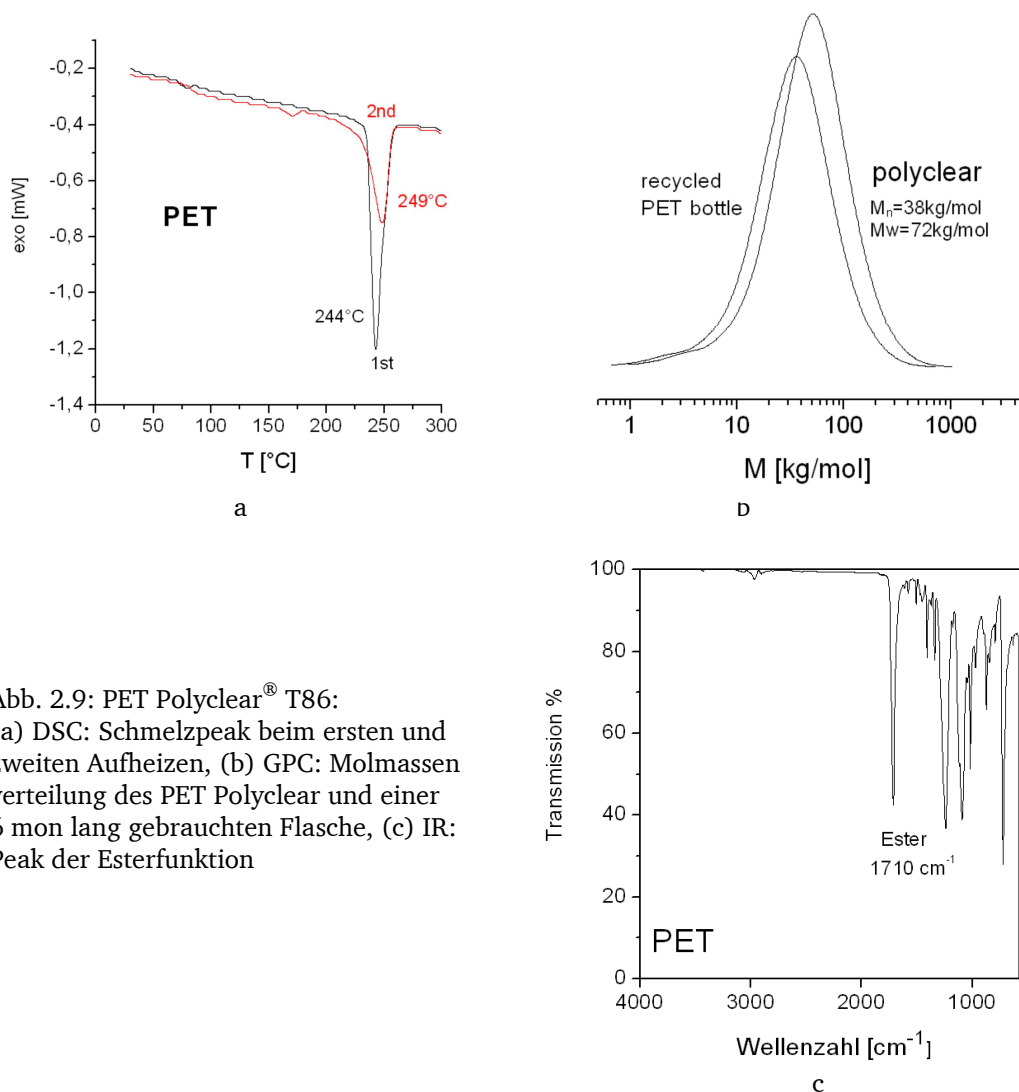


Abb. 2.9: PET Polyclear® T86:
(a) DSC: Schmelzpeak beim ersten und zweiten Aufheizen, (b) GPC: Molmassenverteilung des PET Polyclear und einer 6 mon lang gebrauchten Flasche, (c) IR: Peak der Esterfunktion

Aus den DSC-Kurven in Abb. 2.9a geht hervor, dass Flaschen-PET, das in den Getränkeflaschen stets amorph vorliegt, durchaus kristallisieren kann. Im Prozess des Flaschenblasens (Abb. 2.10) wird die Kristallisation jedoch unterdrückt, weil die Masse schnell auskühlt. Die Kurve des zweiten Heizzyklus in Abb. 2.9a zeigt diese Tendenz zur reduzierten Kristallisation an. Die GPC-Kurve des Polyclear T86 in Abb. 2.9b weist die normale, polykondensattypische Verteilung der Molmassen auf. Alle PET-Flaschentypen wiesen ähnliche GPC-Kurven auf. In Abb. 2.9b wird auch ein Extremfall einer gebrauchten Flasche gezeigt, die eine Geschichte von 20 Gebrauchszyklen in 6 mon durchlebt hatte. Die GPC-Kurve beweist, dass die Polymerketten in diesem langen Leben nur geringfügig abgebaut worden waren. Die Molmasse lag nur wenig unter der des Polyclear und die Molmassenverteilung war etwas verbreitert. Nur an solchen kleinen Unterschieden in den GPC-Kurven, die meist noch kleiner ausfielen, ließen sich die neuen und rezyklierten PET-Flaschen unterscheiden. Im IR-Spektrum in Abb. 2.9c ist deutlich die Esterbande bei 1710 cm^{-1} zu erkennen, die immer gleich stark ausfiel. Auch andere Analysemethoden zeigten keine Unterschiede zwischen den verschiedenen PET-Typen an.

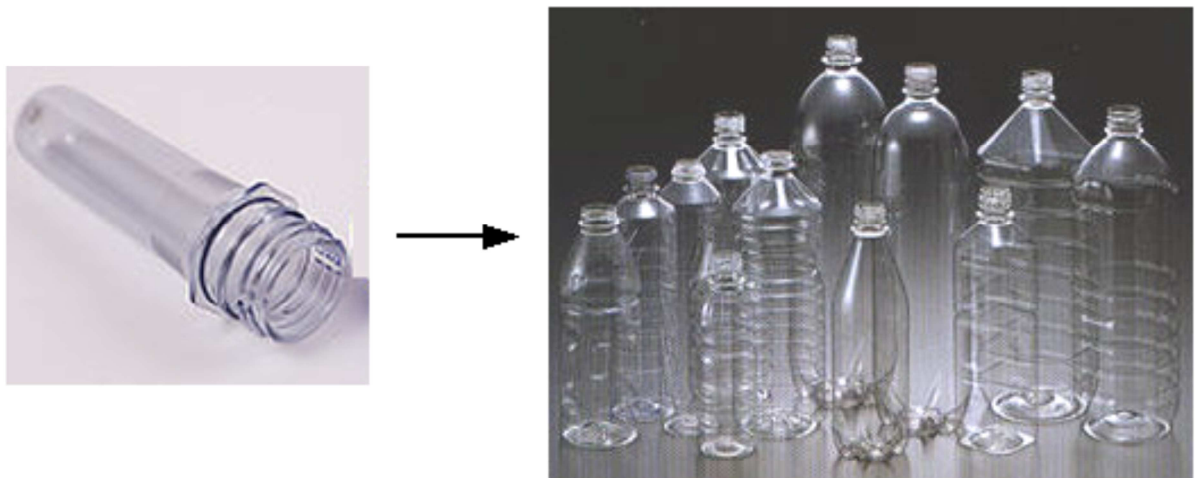
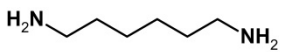


Abb. 2.10: PET-Preform und daraus durch Streckblasen hergestellte Getränkeflaschen

Als Diaminkomponenten wurden die in Abb. 2.11 dargestellten aliphatischen Diamine Hexamethyldiamin (C6DA) und Dodecandiamin (C12DA) gewählt. Die Aminolysen des PET lieferten dementsprechend PA6T oder PA12T, mit Schmelzpunkten um 350 °C und 270 °C .

C6DA  M = 116 Da; T_m = 41°C

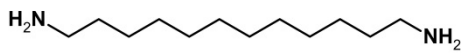
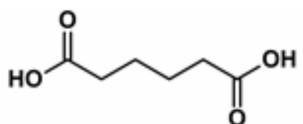
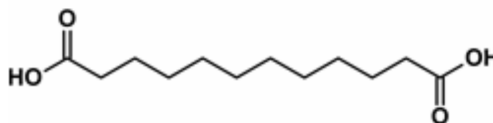
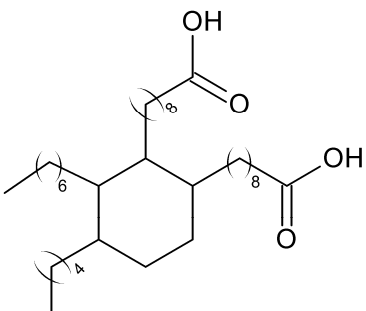
C12DA  M = 200 Da; T_m = 70°C

Abb. 2.11: Aliphatische Diamine für die heterogene Aminolyse von PET

Für den Aufbau der Oligomeren des ersten Schritts zu langkettigen PPA wurden die aliphatischen Disäuren in Abb. 2.12 eingesetzt, zunächst die Adipin- (AS) und die Dodecandisäure (DDS) und später vermehrt eine dimerisierte, hydrierte Fettsäure (DFS). Laut Hersteller (Pripol 1009, Croda, Snaith, GB) bietet der C36-Baustein dieser Säure neben hoher Flexibilität noch den Vorteil, Polymere zu hydrophobisieren. Zudem handelt es sich beim DFS um ein Monomer auf Biobasis.

AS  M = 146 Da; T_m = 154°C

DDS  M = 230 Da; T_m = 127°C

DFS  M = 578 Da;
viskose Flüssigkeit

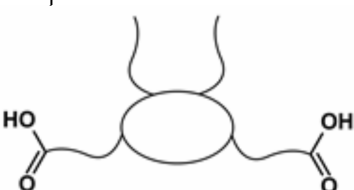
vereinfacht: 

Abb. 2.12: Aliphatische Disäuren: Adipin- (AS), Dodecan- (DDS) und Dimerfettsäure (DFS)

3 Prinzipien: TPE aus Flaschen-PET

Das Prinzip in Kap. 2 sah vor, dass man Monomere in PET-Ketten einkoppeln kann, um diese zu modifizieren oder gänzlich zu verändern. Ebenso kann man passend terminierte Oligomere einkoppeln und so Multiblockcopolymere erzeugen. In dieser Arbeit wurden in TPE-typischer Weise hydroxyterminierte Weichsegmente in die PET-Ketten eingebaut. Das Ziel war, TPE der Klassen TPA mit Polyphthalamid- und TPEE mit PET-Hartsegmenten aufzubauen.

3.1 Prinzipien zur Synthese von TPE aus PET

Zwei prinzipiell verschiedene Strategien zur TPE-Synthese aus Flaschen-PET wurden verfolgt (Abb. 3.1): Nach *Prinzip I* wurden die PET-Ketten mit einem Diamin zu PPA-Oligomeren abgebaut und dann mit einem dicarbonsäureterminierten Weichsegment zu einem TPA wieder aufgebaut. Nach *Prinzip II* wurde ein dihydroxyterminiertes Weichsegment in die PET-Ketten eingekoppelt, was zu einem TPEE führte.

In Abb. 3.1 fällt auf, dass keine diaminoterminalisierten Weichsegmente auftreten. Diese Route verbot sich wegen der in Kap. 2 erläuterten Nebenreaktion der Aminolyse.

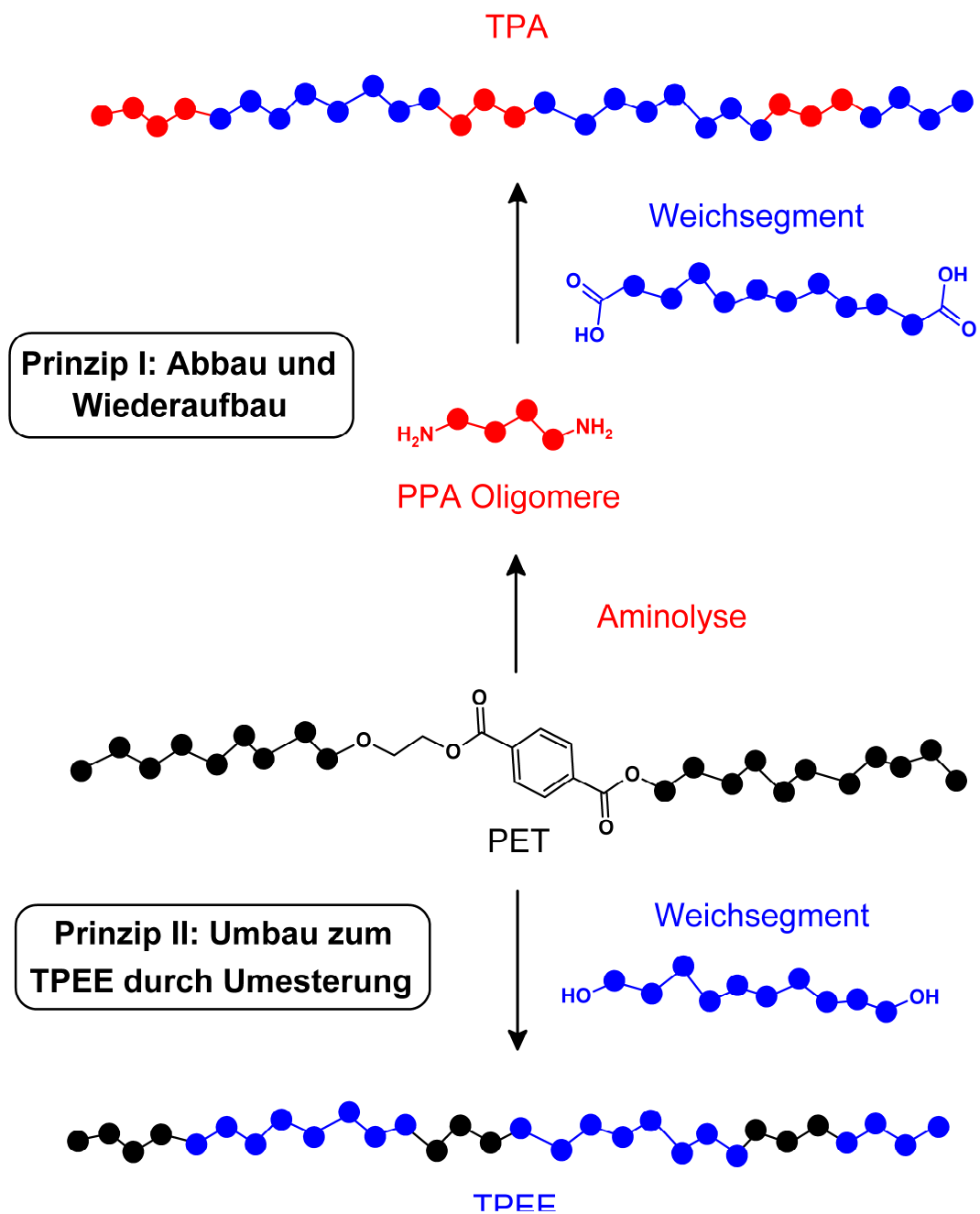


Abb. 3.1: Synthesestrategien zur Herstellung von TPE aus PET:
I: Abbau und Wiederaufbau, II: Umbau

3.2 Prinzip I: TPA durch Abbau von PET und Wiederaufbau

Bei den Synthesen nach *Prinzip I* wurde PET erst wie in Kap. 2.1 mit einem Aminüberschuss zu diaminoterminierten PPA-Oligomeren abgebaut. Diese wurden isoliert und charakterisiert. Dann wurden die Oligomeren ebenfalls wie in Kap. 2.1 in einem Schritt der Reaktivextrusion mit einem disäureterminierten Weichsegment wieder zu langkettigen Multiblockcopolymeren aufgebaut. Da die PPA-Oligomeren erst bei sehr hohen Temperaturen aufschmolzen, musste bei entsprechenden Temperaturen extrudiert werden. Die in der Industrie weitverbreiteten PTHF-Weichsegmente kamen deshalb wegen unzureichender Thermoresistenz nicht in Frage. Stattdessen wurden eigens Weichsegmente auf Polyamidbasis hergestellt. Dafür wurde das schon beschriebene DFS (Abb. 2.12) mit einer diaminoterminierten, aber ansonsten chemisch identischen DFS (Priamin 1075, Croda) oligokondensiert (Abb. 3.2). Durch Überschuss der Fettsäure wurde sichergestellt, dass die Oligomeren stets disäureterminiert waren. Diese DFS-DFS-Weichsegmente werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit als DFS_M bezeichnet, wobei M die zahlenmittlere Molmasse in kDa angibt.

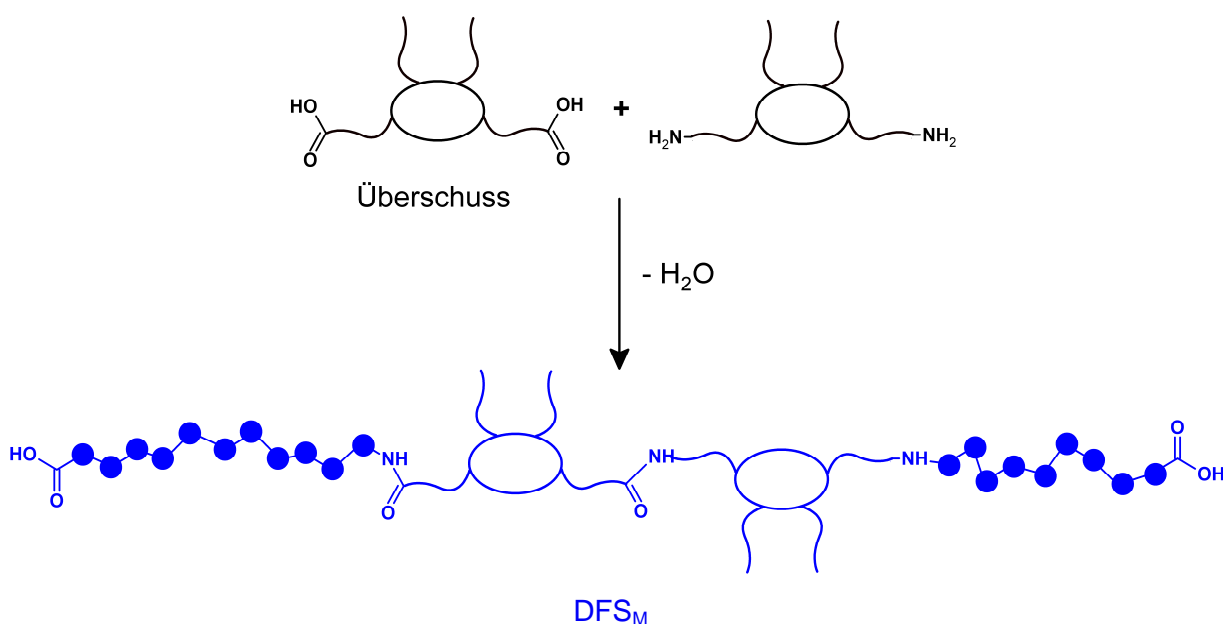


Abb. 3.2: Aufbau von säureterminierten Fettsäure-Oligoamiden DFS_M

Die DFS_M-Weichsegmente wurden dann durch reaktive Extrusion zusammen mit den PPA_M-Oligomeren aus Abb. 2.7 zu Multiblockcopolymeren aufgebaut (Abb. 3.3). Bei dieser Kopplung zweier Oligomere musste mit Problemen aufgrund ihrer Inkompatibilität gerechnet werden. Die so hergestellten TPA werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit als [PA12T_M-DFS_M]_w bezeichnet. Der Index M steht jeweils für die Molmasse des Hart- oder Weichsegments und w ist der Massenanteil des Hartsegments.

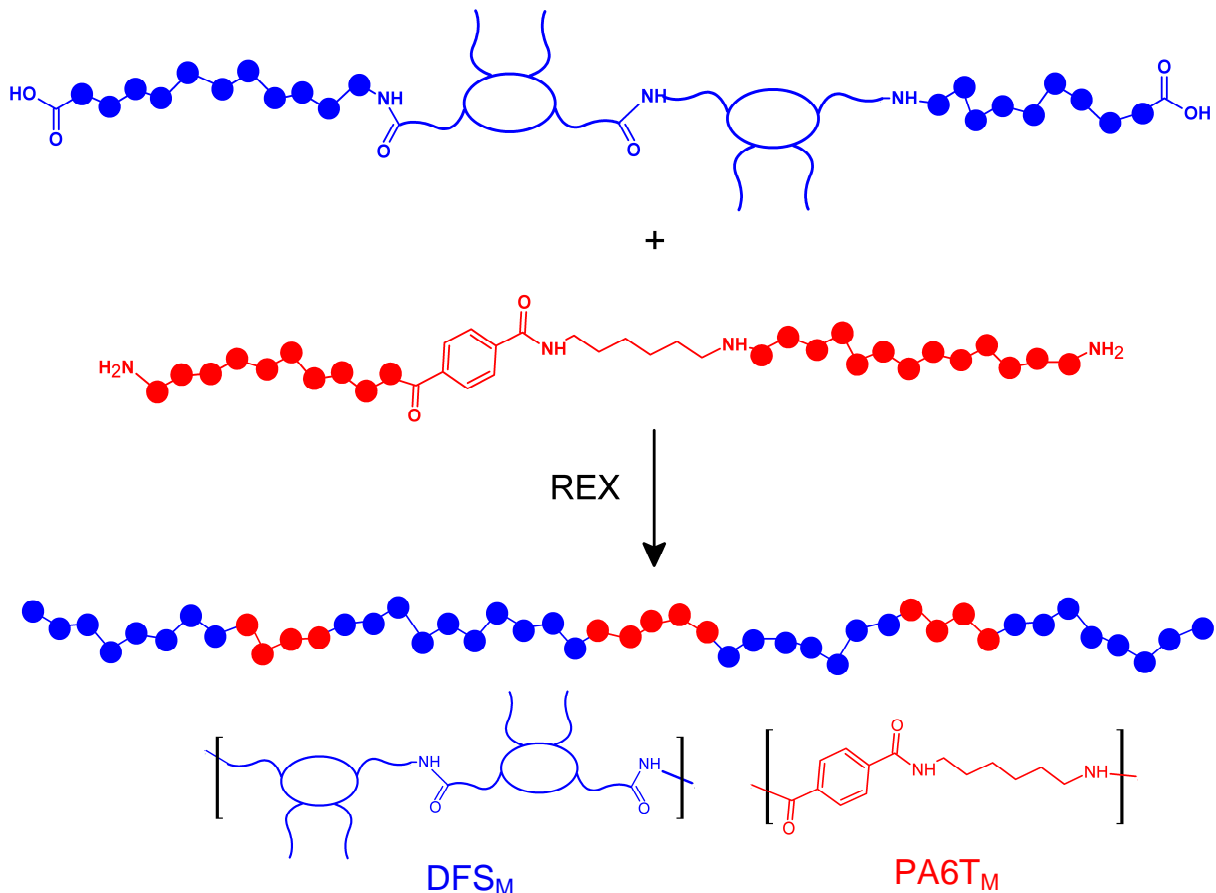


Abb. 3.3: Aufbau von TPA durch Reaktivextrusion

Die Produkte sind mit ihren PPA-Hartsegmenten und ihren Weichsegmenten aus einem aliphatischen Oligoamid als TPA zu klassifizieren. Sie können mit den derzeit vorherrschenden Multiblockcopolymer-TPA auf Basis von PA12 und PTHF verglichen werden. Beispiele für sie sind PEBAX (Arkema), sowie Vestamid (Evonic). Die in dieser Arbeit angestrebten TPA wurden aber für höhere Schmelzpunkte und bessere Thermoresistenz konzipiert.

3.3 Prinzip II: Umbau von PET zu TPEE

Um zu TPEE zu gelangen, wurden nach Abb. 3.4 dihydroxyterminierte Weichsegmente des Typs PTHF durch Umesterung in die PET-Ketten eingebaut. Dies gelang direkt, weil anders als bei diaminoterminierten Weichsegmenten nicht mit vernetzenden Nebenreaktionen zu rechnen war. Geeignete hydroxyterminierte Weichsegmente sind in großer Zahl auf dem Markt, weil sie im großen Maßstab in der Polyurethanchemie der Lacke und Klebstoffe verwendet werden. Gewählt wurden Polytetrahydrofuran-Weichsegmente PTHF₂ mit der Molmasse $M_n = 2$ kDa, da sie in der Schmelze mit PET mischbar sind. Die Produkte aus dieser Umesterungsreaktion werden im weiteren Verlauf als PET_wPTHF₂ abgekürzt, mit dem Massenanteil w an PET im Copolymer.

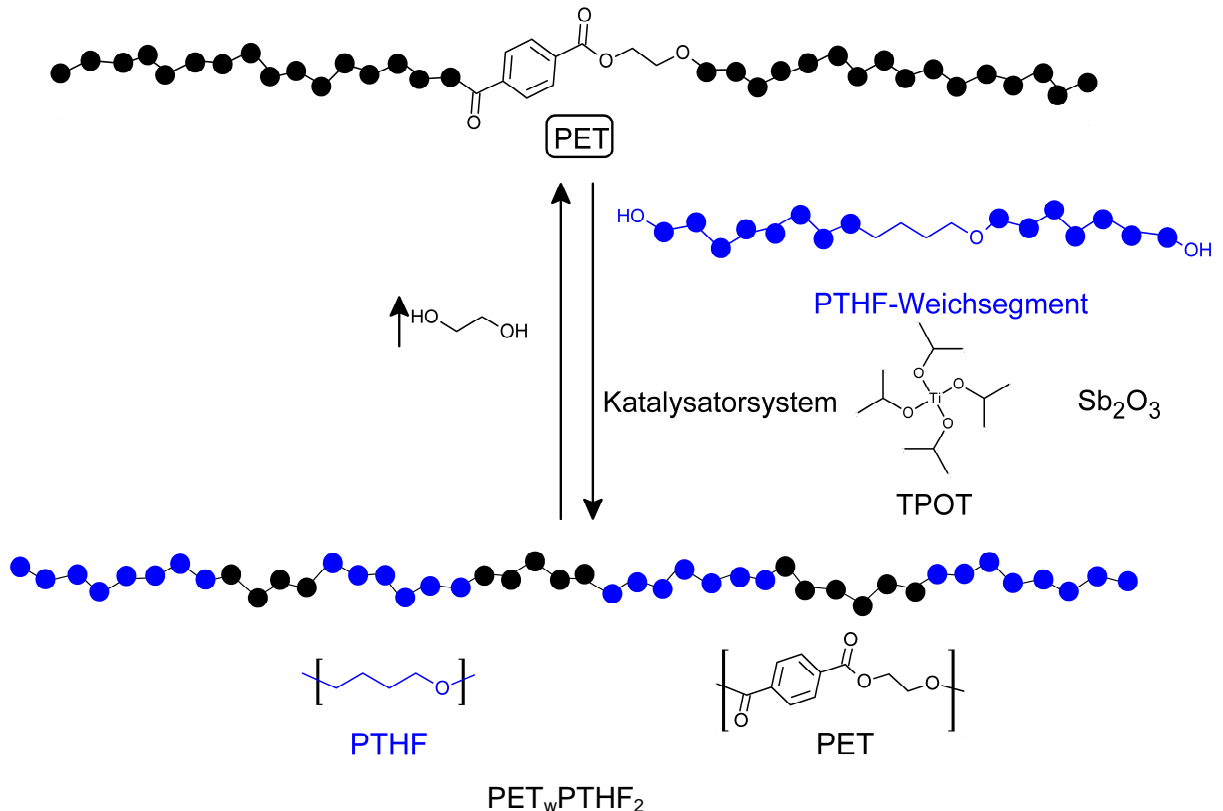


Abb. 3.4: TPEE durch Einbau von PTHF-Weichsegmenten in die PET-Kette

Bei der Umesterungsreaktion handelt es sich um eine ausgeprägte Gleichgewichtsreaktion. Um dennoch zu hohen Molmassen zu gelangen, muss das abgespaltene Ethylenglykol ständig und vollkommen aus der Reaktionsschmelze entfernt werden. Anders als bei der Aminolyse musste daher im Hochvakuum gearbeitet werden. Auch der Einsatz eines Umesterungs-

katalysators ist unumgänglich, um ein schnelles Abspalten und Abdestillieren des Glykols zu gewährleisten. Geeignet sind Katalysatoren, die auch im Produktionsprozess des PET eingesetzt werden. In dieser Arbeit wurde ein Gemisch aus Tetraisopropylorthotitanat (TPOT) und Antimonoxid Sb_2O_3 eingesetzt, das auch in der Industrie als Umesterungskatalysator gängig ist.

Die Produkte sind Multiblockcopolymer-TPEE aus PET- und PTHF-Blöcken. Kommerziell erhältliche TPEE dieser Klasse bestehen aus anderen Hartsegmenten. Vorwiegend enthalten sie Polybutylenterephthalat (PBT), zum Beispiel in Hytrel[®] von DuPont. Solche TPEE vereinen gute Verarbeitbarkeit, gute Chemikalienbeständigkeit und gute elastische Eigenschaften auch bei tiefen Temperaturen. Mit diesen Typen sollten die aus PET-Flaschen hergestellten Elastomere konkurrieren können.

Bei einer Variante dieser Umbau-Strategie wurde versucht, Weichsegmente auf Biobasis in die PET-Kette einzubauen. Dazu wurden aus den schon erwähnten DFS hydroxyterminierte Weichsegmente erzeugt (Abb. 3.5). Die DFS wurden in Gegenwart von Tetraisopropylorthotitanat mit einem Überschuss an Ethylenglykol umgesetzt. Daraus resultierten hydroxyterminierte Oligoester. Diese wurden ohne sie zu isolieren direkt mit PET umgesetzt.

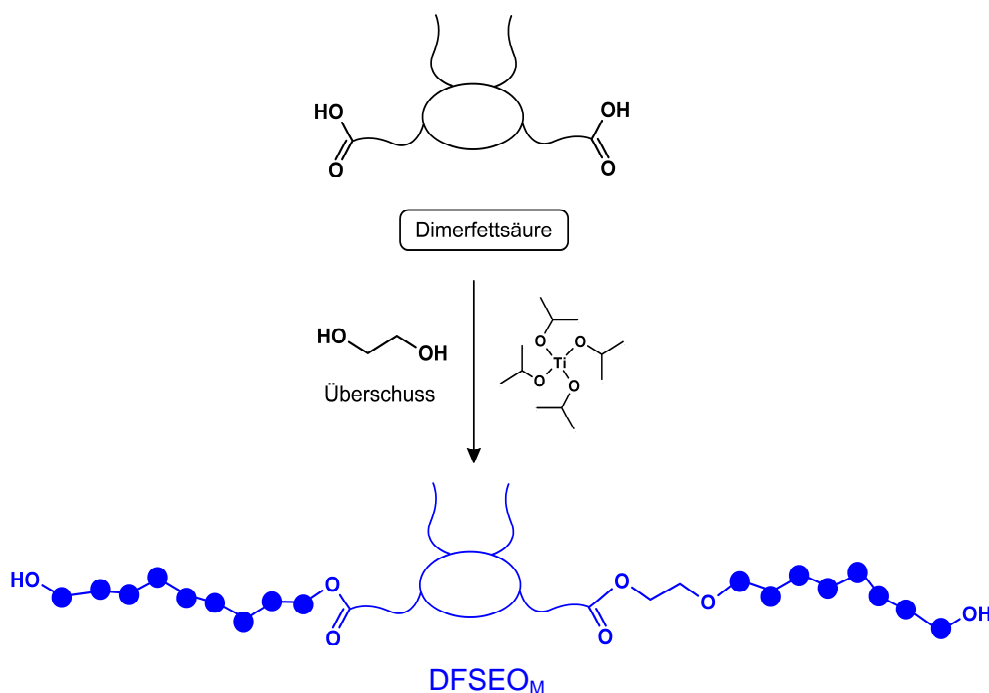


Abb. 3.5: Synthese von hydroxyterminierten Weichsegmenten aus der Dimerfettsäure

Sie konnten dann in die PET-Kette eingebaut werden (Abb. 3.6). Wie bei der TPA-Synthese im vorigen Abschnitt war die Inkompatibilität von PET mit den Fettsäure-Oligoestern von großer Bedeutung, da diese sehr unpolar sind. Die Inkompatibilität war durchaus erwünscht, weil sie die hohe Wasseraufnahme mindern kann, die wegen der PET-Hartsegmente bei diesen TPEE zu befürchten war. Analog zu den Produkten aus PTHF werden die aus den Fettsäureestern aufgebauten TPEE als $\text{PET}_w\text{DFSEO}_M$ abgekürzt. Der Index w steht für den Massenanteil an PET im Copolymer, M gibt die Molmasse des Weichsegments an.

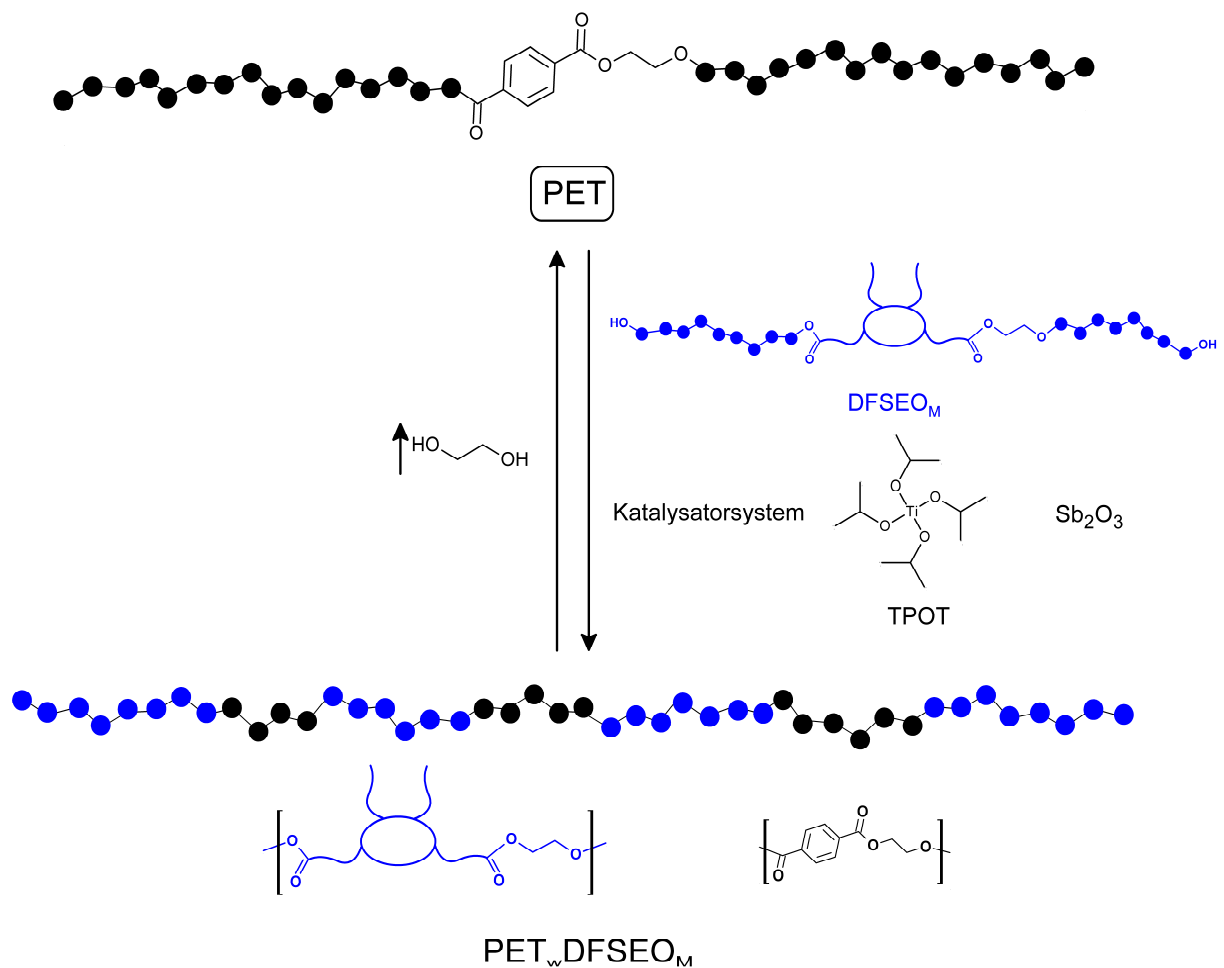


Abb. 3.6: Einbau der Fettsäure-Oligoester in die PET-Kette

3.4 Komponenten

Das für die TPE-Synthesen verwendete PET wurde schon in Kap. 2.2 vorgestellt. Die verwendeten Weichsegmente sind in Abb. 3.7 zusammengefasst.

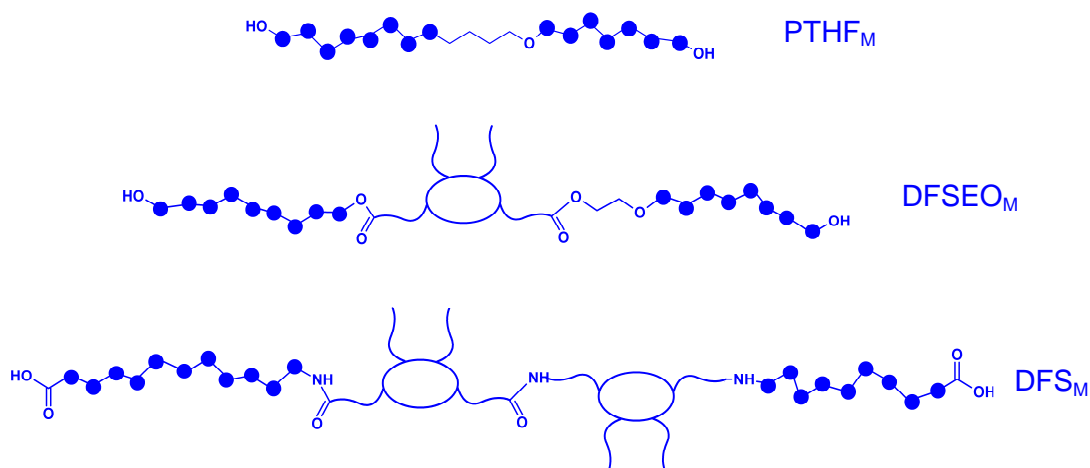


Abb. 3.7: Für die TPE-Synthese verwendete Weichsegmente

Bei PTHF handelt es sich um ein in der Industrie weitverbreitetes Weichsegment. Es findet Anwendung sowohl in TPA (PEBAX[®], Arkema) als auch in TPEE (Hytrel[®], DuPont). Daneben dient es auch zur Herstellung von Spandex- oder Elastan-Fasern. Dihydroxyterminiertes Polytetrahydrofuran (PTHF, BASF) wurde mit unterschiedlichen Kettenlängen verwendet. Die Kettenlänge variierte von 0.65-2 kDa. In den DSC-Kurven in Abb. 3.8 ist zu erkennen, dass der Schmelzpunkt stets um Raumtemperatur angesiedelt war und mit zunehmender Kettenlänge leicht ansteigt.

Biobasierte DFS erfreuen sich in der Industrie immer größerer Beliebtheit. So werden bereits duktile Polyamide mit DFS in der Literatur beschrieben. Auch in der Lack- und Klebstoff-industrie werden DFS und deren Derivate als innere Weichmacher eingesetzt. Die aus DFS hergestellten Oligoester DFSEO_M wurden nach deren Synthese nicht isoliert, sondern direkt mit PET umgesetzt. Disäureterminierte Oligoamide DFS_M aus DFS wurden nach der Synthese isoliert und charakterisiert. Die Eigenschaften dieser Weichsegmente werden in Kap. 6 beschrieben.

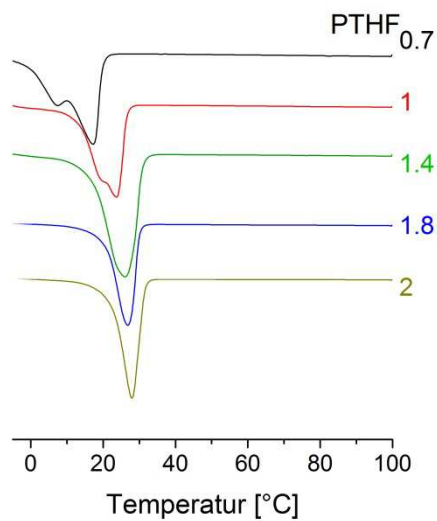


Abb. 3.8: DSC-Kurven der verschiedenen PolyTHF-Typen

4 Verfahren und Methoden

Sowohl die Abbaureaktionen zu PPA-Oligomeren, als auch die Umbaureaktionen von PET zu TPEE wurden im elektrisch beheizten Glasreaktor durchgeführt. Dies bot den Vorteil, dass das Reaktionsgemisch gut sichtbar war und der jeweilige Phasenzustand beurteilt werden konnte. Sowohl die Herstellung von CoPPA als auch die Synthese von TPA wurden als Reaktivextrusionen konzipiert. Da bei der Synthese von CoPPA und TPA, aufgrund der hohen Schmelzpunkte der Oligomeren hohe Reaktionstemperaturen benötigt wurden und auch mit sehr hohen Schmelzeviskositäten gerechnet werden musste, war die Extrusion die Methode der Wahl. Abgesehen davon wurde die Extrusion auch jedem Ansatz im Reaktor angeschlossen, um durch Spritzguss Probekörper für mechanische Untersuchungen anzufertigen.

4.1 Synthesen im Reaktor

Der Umbau von PET zum TPEE fand ausschließlich in einem Glasreaktor statt (Abb. 4.1). Die Reaktionen wurden in Masse oberhalb des Schmelzpunktes des PET bei 280°C unter

Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Stets wurde zunächst ein Vorkondensat unter Normaldruck erzeugt. Dieses wurde dann im zweiten Reaktionsabschnitt unter Hochvakuum zum TPEE aufkondensiert. Die Produkte wurden dem Reaktor immer im heißen Zustand als Schmelze entnommen und dann abgekühlt. Um unter Vakuumbedingungen mit hochviskosen Schmelzen arbeiten zu können, wurde ein spezieller Vakuum-Metallrührer verwendet, der über einen Rührmotor betrieben wurde.

Auch die Aminolysen des PET mit C6DA und C12DA wurden im Reaktor durchgeführt. Das PET wurde hierfür nach einem am DKI entwickelten Verfahren unterhalb seines Schmelzpunktes mit dem jeweiligen Diamin zur Reaktion gebracht. Die Temperatur wurde, nachdem sich das PET vollständig gelöst hatte, erhöht. Nach beendeter Reaktion wurde das erkaltete Reaktionsgemisch mit Methanol extrahiert und abgesaugt.

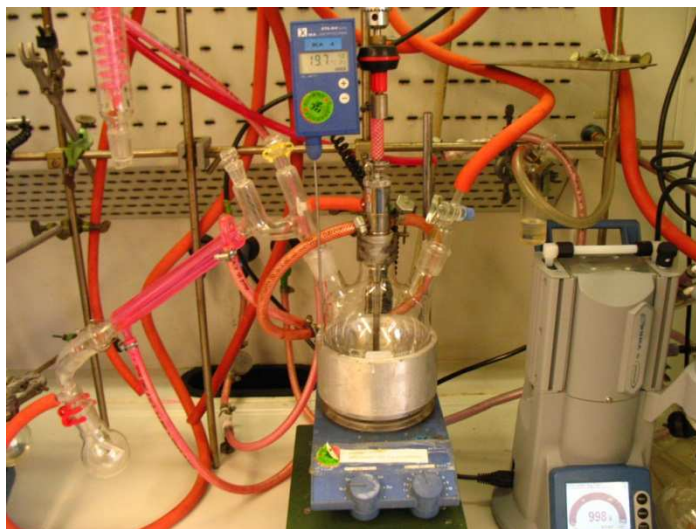


Abb. 4.1: Reaktionsapparatur mit geregelter, elektrischer Heizung und mechanischem, vakuumtauglichen Rührer

4.2 Extrusion und Spritzguss

Die Reaktivextrusionen sowie die Verarbeitung der hergestellten Produkte zu Probekörpern wurden auf einem elektrisch geheizten Mikroextruder (Micro 5, DSM Xplore, Abb. 4.2) durchgeführt. Dieser ist ein gleichläufiger Doppelschnecken-extruder mit konischen Schnecken. Das Volumen der Mischkammer beträgt 5 cm^3 . Die Verweilzeit der Schmelze kann

frei gewählt werden, da das Gerät einen Umlaufkanal besitzt, über den sie im Kreis geführt werden kann. Die Kraft, die benötigt wird, um die Schnecken des Extruders zu drehen, wird über einen Sensor registriert und kann über eine Schnittstelle mit dem Computer ausgelesen werden. Die gemessene Kraft dient als Maß der Viskosität und kann somit dazu dienen, den Polymerisationsgrad im Extruder zu verfolgen. Die Schmelze kann nach beendeter Reaktion oder Plastifizierung des Produktes über ein Auslassventil entnommen werden.

a

b

Abb. 4.2: (a) Mikroextruder Micro 5, DSM Xplore; (b) Halbkammer des Mikroextruders mit Umlaufkanal



a

b

Abb. 4.3: (a) Mikrospritzgusseinheit: Befüllter Überträger mit herausgedrücktem Stempel; (b) Formwerkzeug für Prüfkörperherstellung

Um durch Spritzguss Probekörper für mechanische Prüfungen herzustellen, wird die Schmelze vom Extruder mit einem elektrisch beheizten Überträger aufgenommen (Abb. 4.3 a). Durch das Befüllen der Überträgerkammer tritt ein beweglicher Stempel aus dem Überträger aus. Die Schmelze wird anschließend über einen pneumatisch bewegten Kolben in das beheizte Werkzeug (Abb. 4.3 b) eingeschossen.

4.3 Analytik der Polymerfilme

4.3.1 Differentialkalorimetrie

Mit der Differential-Scanning-Calorimetry (DSC) können exo- und endotherme Phasenübergänge von Polymeren vermessen werden. Dazu werden die Unterschiede im Wärmestrom zwischen der Probe und einer Referenz in einer konstanten Temperaturrampe gemessen. Auf diese Weise können thermische Übergänge wie der Glasübergang, der eine Stufe in der Kurve hervorruft, und Schmelzpunkte, die einen Peak hervorbringen, detektiert werden. Über die Peakflächen können zudem Kristallisationsgrade von Polymeren bestimmt werden. Die Polymerproben wurden mit zwei Heizläufen bei einer Heizrate von 10 K/min vermessen. Zur Auswertung wurde stets nur der zweite Heizzyklus herangezogen, der nicht mehr von der früheren Geschichte der Probe verfälscht wird.

4.3.2 Thermogravimetrische Analyse

Bei der thermogravimetrischen Analyse wird die Masse einer Probe in einer Temperaturrampe gemessen. Bei Polymeren wird dabei der Wassergehalt und die der thermische Kettenabbau detektiert. Die Probe wurde in einem Ofen mit einer konstanten Heizrate von 10K/min in einer Stickstoffatmosphäre bis zu einer Temperatur von 600°C erhitzt. Anschließend wurde der Ofen mit Luft gespült und die Temperatur bis auf 700°C erhöht. Während dieses Heizprogramms wurde die Masse der Probe über eine Mikrowaage stetig mitgeschrieben.

4.3.3 Rasterelektronenmikroskopie

REM-Analysen wurden mit einem Gerät der Firma Topcon, Modell SM 300 durchgeführt. Um die Proben untersuchen zu können, wurden diese auf einem Graphitklebepad aufgebracht und anschließend für 180 s im Vakuum mit Gold bedampft, um die Oberfläche der Probe leitfähig zu machen. Auf diese Weise ließen sich die Änderungen der Oberflächenbeschaffenheit von Mikrotomschnitten analysieren, welche zuvor einer Extraktion unterzogen wurden.

4.3.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Untersuchung der Phasenstrukturen der TPEE, TPA und CoPPA auf der submikroskopischen Skala wurden Proben im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht. Im TEM wird durch eine Glühkathode und ein Hochspannungsfeld ein Elektronenstrahl erzeugt, der mit der Probe in Wechselwirkung tritt. Beim Durchlaufen der Probe werden die Elektronen an den Atomkernen elastisch gestreut, wodurch es zu einer Abschwächung des Elektronenstrahls kommt. Dadurch entsteht das Bild. Durch Wechselwirkungen der Elektronen mit den Atomhüllen kommt es auch zu inelastischer Streuung. Sie bewirkt eine weniger starke Abweichung der Elektronen vom Elektronenstrahl und kann die Bildauflösung verschlechtern.

Weil die Elektronen sehr stark gestreut werden, müssen mit einem Ultramikrotom Ultradünnschnitte mit Schichtdicken von 50-70 nm angefertigt werden. Weiche Polymere wie TPE müssen bei tiefen Temperaturen von -50°C geschnitten werden, wo sie hart werden. Die Elektronenstreuung steigt mit der Ordnungszahl der Elemente und nimmt mit dem Kondensationsgrad von Molekülgruppen ab. Daraus entsteht der Bildkontrast. In mehrphasigen Polymersystemen ist er im Allgemeinen zu gering. Er lässt sich aber durch das selektive Anlagern von Atomen mit höherer Ordnungszahl verstärken. In dieser Arbeit wurde als Kontrastierungsreagenz Rutheniumtetroxid RuO_4 verwendet. Dieses lagert sich an die aromatischen Doppelbindungen von PET oder von Polyphthalamid in den TPE oder CoPPA an, deren Phasen im TEM wegen der schweren Rutheniumkerne dunkel erscheinen.

4.3.5 Mechanische Untersuchungen

Zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der hergestellten CoPPA und TPE wurden sowohl klassische Zugversuche als auch dynamische Prüfmethoden verwendet.

4.3.5.1 Statische Zug-Dehnungsversuche

Der klassische Zugversuch ist die wichtigste Methode zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von Polymeren und wurde in dieser Arbeit für sämtliche Produkte angewendet. Hierfür wird ein Normprüfstab zwischen den Klemmbacken der Prüfmaschine mit konstanter Geschwindigkeit gedehnt. Der in der Prüfmaschine eingebaute Rechner registriert die Spannung, welche anschließend als Funktion der Dehnung dargestellt wird. Das so erhaltene Zug-Dehnungs-Diagramm besitzt einen für die jeweilige Kunststoffklasse typischen Verlauf. In Abb. 4.4 sind schematisch Zug-Dehnungs-Diagramme unterschiedlicher Polymertypen dargestellt. Unterschieden wird zwischen den weichen Elastomeren (vernetzt oder unvernetzt) und den viel härteren Thermoplasten, die sowohl sprödes als auch duktiles Verhalten zeigen können.

Abb. 4.4: Zugdehnungsverhalten von Elastomeren und Thermoplasten

Die Steifigkeit der Proben wird durch den Elastizitätsmodul E charakterisiert, der als Anfangssteigung der Zugdehnungskurve bei sehr geringen Dehnungen (0.05-0.1 %) definiert ist:

$$E = \left(\frac{\sigma}{\varepsilon} \right)_{\varepsilon \rightarrow 0} \quad 4.1$$

Bei höheren Dehnungen wird die Kurve dann nichtlinear, weil im Prüfkörper plastische Prozess angeregt werden. Das Maß für die Festigkeit ist die Bruchspannung σ und das für die Deformierbarkeit die Bruchdehnung ε . Elastomere und TPE mit höherem σ_B , meist verbunden mit geringerem ε_B , werden oft nicht ganz exakt als härter bezeichnet.

4.3.5.2 Dynamische Zug-Dehnungsversuche

Um die elastischen Eigenschaften der hergestellten TPE besser bewerten zu können, wurden auch dynamische, zyklische Versuche mit den Proben durchgeführt. Zum einen geschah dies durch die Aufnahme zyklischer Hysterese-Versuche. Bei ihnen wurde der Prüfkörper mehreren Spannungs- und Entlastungszyklen unterzogen, wobei zwischen den Zyklen eine fünfminütige, spannungslose Warteperiode lag. Ein solcher Zyklus ist in Abb. 4.5 schematisch dargestellt.

Abb. 4.5: Verlauf eines Hysteresezyklus im Zug-Dehnungs-Versuch

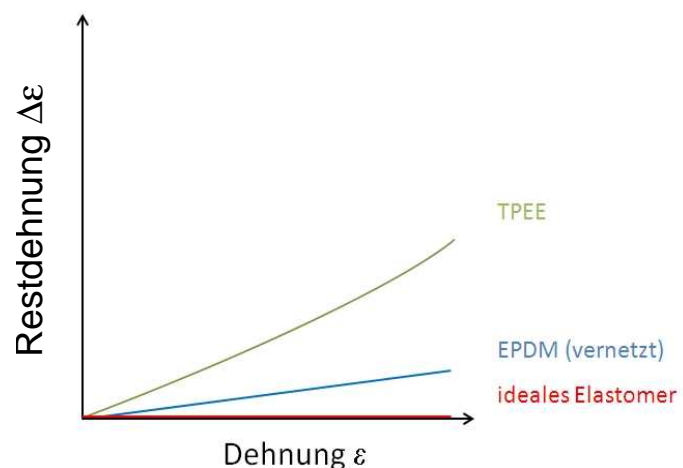
Die Entspannungskurve verläuft unterhalb der Spannungskurve. Die Flächen unter beiden entsprechen jeweils der Deformationsarbeit. Die Verlustenergie Q zwischen beiden Kurven entspricht der produzierten Wärme:

$$Q = \int_0^{\varepsilon_{max}} (\sigma_{up} - \sigma_{down}) d\varepsilon \quad 4.2$$

Diese Wärmeentwicklung zeigt Schädigungen im Prüfkörper an, die auf Relaxations- und Mikrorissphänomene zurückgehen. Sie führen auch dazu, dass nach der Entspannung im spannungslosen Zustand eine Restdeformation $\Delta\varepsilon$ überbleibt. Diese Phänomene zeigen empfindlich den Grad der Elastizität an. Nur perfekte Elastomere sind durch $Q = 0$ und $\Delta\varepsilon = 0$ gekennzeichnet.

Weitere Informationen zur Güte der hergestellten TPE liefern Serien von Spannungs-Dehnungs-Zyklen, bei denen die Probe mit jedem Zyklus einer höheren Dehnung ausgesetzt wird¹³⁴. Die Probe wird dabei mit hoher Geschwindigkeit gedehnt und ebenso schnell wieder entlastet. Zwischen Entlastung und Belastung erfolgt bei dieser Art der Prüfung keine Warteperiode. Die Enddehnung der Probe wird jedoch von Zyklus zu Zyklus um je 1% gesteigert. Gemessen werden die Dehnung der Probe und vor allem die Restdehnung. Trägt man $\Delta\varepsilon$ als Funktion von ε auf, kann man Aussagen über die Abweichung der Probe vom idealen Verhalten treffen: Der Verlauf eines idealen Gummis sollte bei dieser Art der Auftragung mit der x-Achse zusammenfallen. Da aber im realen TPE plastische Prozesse ablaufen, weichen deren Kurven vom Idealverlauf ab. Für gute Elastomere sollte der Kurvenverlauf möglichst flach und vor allem linear aussehen.

Abb. 4.6: Schematischer Verlauf der Restdehnung als Funktion der Dehnung



4.4 Analytik der Polymerketten

4.4.1 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) ist heute die gängigste Methode, Molmassen und deren Verteilungen zu bestimmen.⁴³ Die gelösten Polymeren werden als gequollene Knäuel durch Trennsäulen geschickt. Grundlage der Methode ist die Trennung der Polymeren nach ihrem hydrodynamischen Volumen auf Säulen mit einem porösen, vom Eluenten durchspülten Träger, der stationären Phase. Größere Moleküle können weniger in die Poren diffundieren und werden zuerst eluiert. Als Eluenten wurden entweder TCB oder eine 0.1 mol/L Lösung von Kaliumtrifluoracetat in HFIP verwendet. Das Salz bricht zum einen Polymeraggregate auf, die vor allem bei Polyamiden auftreten und sie unlöslich machen, zum anderen unterdrückt es auch Wechselwirkungen mit der stationären Phase.

4.4.2 Infrarotspektroskopie

Die Fouriertransform-Infrarotspektroskopie (FTIR) stellt neben der NMR-Spektroskopie die zurzeit gängigste spektroskopische Methode in der anorganischen und organischen Chemie dar.¹³⁶ Detektiert werden Molekülfrequenzen. Informativ sind vor allem die Gruppenschwingungen spezieller Funktionen. In dieser Arbeit diente die IR-Spektroskopie in erster Linie zur Untersuchung der Vollständigkeit der Aminolyse von PET. Gerade Carbonylverbindungen wie Ester und Amide liefern in sehr starke und gut voneinander unterscheidbare Signale. Die IR-Spektren wurden mit der Methode der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) erstellt. In die Probe wird eine Diamantnadel eingeführt ($n_D = 2.42$). Der IR-Strahl wird durch die Nadel gesendet und mehrfach an ihren Oberflächen totalreflektiert, wobei er jedes Mal um wenige μm in die Probenschichten eindringt (Evanescenzfeld).

4.4.3 Titrationen

Zur Bestimmung der Säureendgruppen der in dieser Arbeit synthetisierten Oligoamid-Weichsegmente DFS_M wurden diese in Ethanol gelöst und mit einem definierten Überschuss an ethanolischer Kaliumhydroxidlösung versetzt. Dieser Überschuss wurde anschließend mit ethanolischer Salzsäurelösung potentiometrisch in einem Basic Titrino (Methrom, Abb. 4.7) rücktitriert. Als Elektrode diente eine Elektrode des Typs Ag-Titrode.

Auch die Endgruppenbestimmung der hergestellten PPA-Oligomere wurde im Basic Titrino durchgeführt. Dazu wurden die Oligomere in HFIP gelöst und zur Bestimmung der Aminogruppen ebenfalls potentiometrisch mit Perchlorsäure in Eisessig titriert.

Abb. 4.7: Messaufbau des Basic Titrino (Methrom)

5 Duktile, hochschmelzende PPA aus Flaschen-PET

In Abb. 5.1 ist nochmals die Strategie des Abbaus und Wiederaufbaus von PET zu Copolymer-PPA (CoPPA) dargestellt (Abb. 2.7). PET wird erst durch Aminolyse in aminoterminierte PPA-Oligomere PA6T_M umgewandelt und dann in einem Schritt der Reaktivextrusion mit aliphatischen Disäuren zu langkettigen CoPPA aufgebaut.

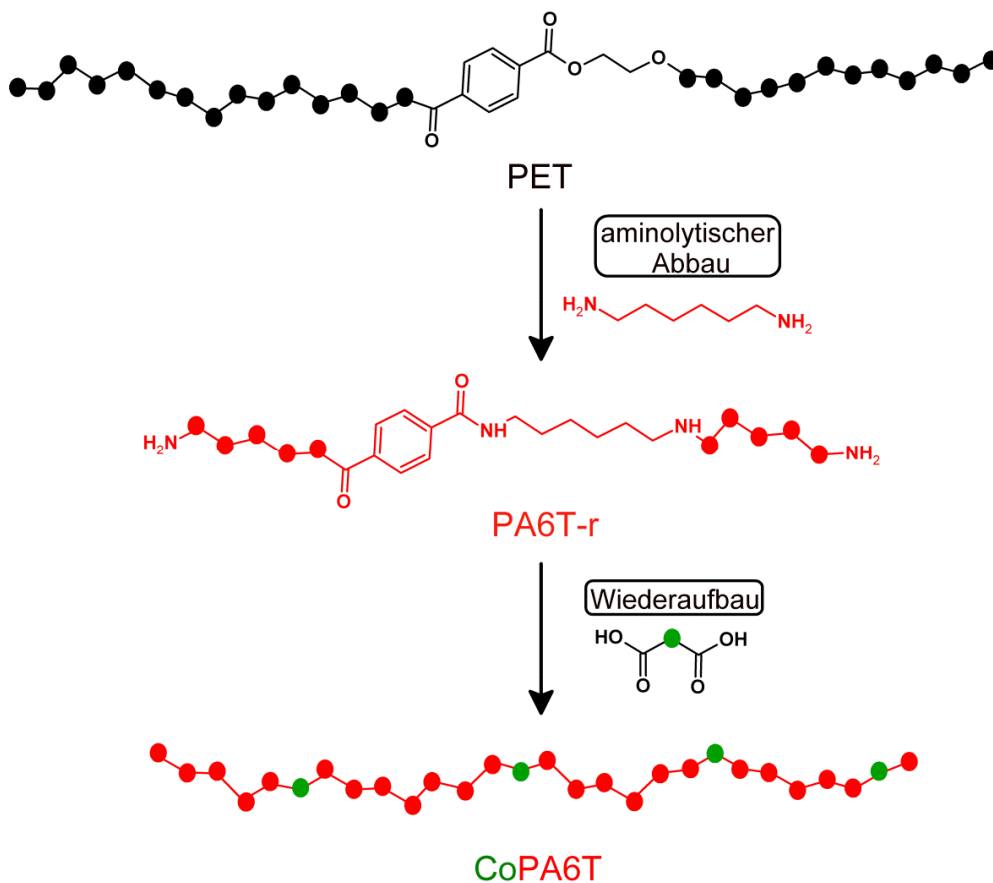


Abb. 5.1: Übersicht über die in dieser Arbeit verfolgte Synthesestrategie zur Herstellung von CoPPA aus PET

Entscheidend beim Schritt des Abbaus ist das molare Verhältnis von Diamin zu PET, das im weiteren Verlauf als r bezeichnet wird:

$$r = \frac{n_{\text{Diamin}}}{n_{\text{PET}}} \quad 5.1$$

Das Verhältnis r wurde variiert, wobei stets mit Aminüberschuss ($r > 1$) gearbeitet wurde. Nach der Carothers-Gleichung für vollständigen Umsatz kann der Polymerisationsgrad P_n der Oligomeren berechnet werden:

$$P_n = \sum_1^{\infty} \frac{i^2}{r^{i-1}} \left(1 - \frac{1}{r}\right)^2 = \frac{r+1}{r-1} \quad 5.2$$

Bei den Experimenten in dieser Arbeit wurde am Ende immer überschüssiges Diamin aus dem Produkt entfernt. Daher muss Gl. 5.2 ohne den Term $i=1$ verwendet werden, wodurch sich ergibt:

$$P_n = \frac{\frac{r+1}{r-1} - \left(\frac{r-1}{r}\right)^2}{1 - \left(\frac{r-1}{r}\right)^2} = \frac{4r^2 - 3r + 1}{(r-1) - (2r-1)} = \frac{r(4r-3)+1}{r(2r-3)+1} \quad 5.3$$

Aus den so berechneten Polymerisationsgraden wurden die zahlenmittleren Molmassen der entstandenen PPA-Oligomeren berechnet:

$$M_n = P_n(M_{C12DA} + M_{TPS}) - P_{n-1}M_{H2O} \quad 5.4$$

Sie hängen nach Gl. 5.3 direkt vom Verhältnis r ab, weshalb sie eingestellt werden können. In Abb. 5.1 ist das Reaktionsschema mit Hexamethyldiamin (C6DA) formuliert. Die CoPPA wurden aber zuerst mit Dodecamethyldiamin (C12DA) hergestellt, das zu PA12T-Oligomeren und PA12T-CoPPA führt. Diese sind wegen ihres niedrigeren Schmelzpunktes weniger problematisch. Später wurden auch CoPPA auf Basis von PA6T-Oligomeren untersucht.

5.1 PA12T-Copolymere

Der Schmelzpunkt des Homopolymers PA12T liegt mit 300°C deutlich unter dem des PA6T mit 370°C (Abb. 1.16). Daher wurden zunächst PA12T-Copolymere angestrebt, um die prinzipielle Machbarkeit des Verfahrens zu untersuchen. Der Reaktionssequenz gemäß Abb. 5.1 sollte mit C12DA nichts im Wege stehen.

5.1.1 Aminolyse von PET mit C12DA

PET wurde nach Abb. 2.7 mit C12DA zu Oligomeren abgebaut, deren Länge über das Funktionsverhältnis r (Gl. 5.1) gesteuert wurde. Der Aminüberschuss $r > 1$ sorgte für Aminoendgruppen.

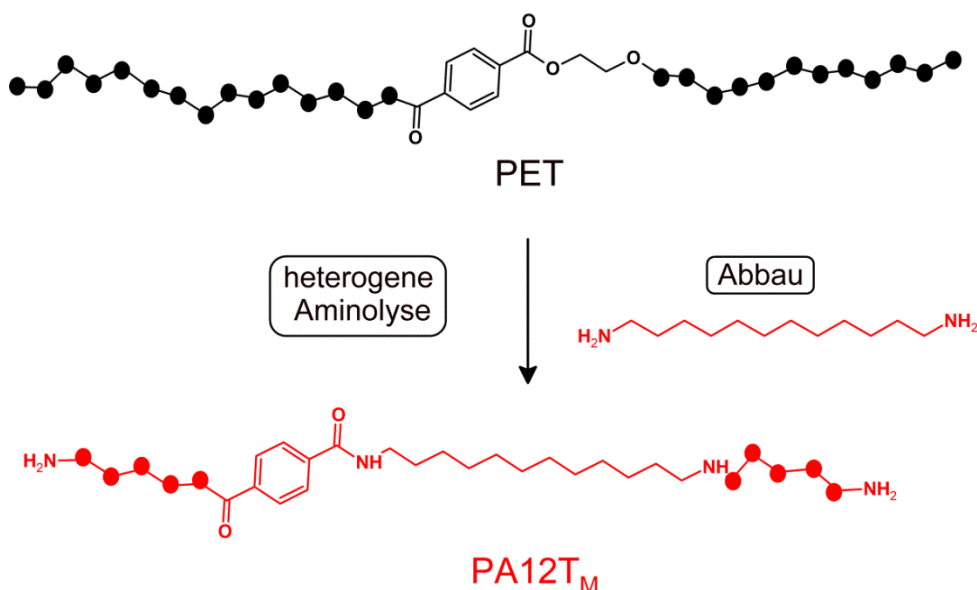


Abb. 5.2: Aminolyse von PET mit C12DA zu PA12T_M

PET-Granulat wurde zunächst bei 240°C, knapp unterhalb des Schmelzpunktes von PET, in flüssigem C12DA dispergiert. Das Amin löste das PET nicht an, weshalb die Granalien nicht miteinander verklumpten. Das Amin schälte die Granalien vielmehr nach und nach von der Oberfläche her ab, wobei PA12T entstand. Die Granalien wurden deshalb immer kleiner, bis sie verschwanden. Nach 30 min war das PET nach diesem Mechanismus vollständig aufgelöst. Am Schluss wurde die Temperatur noch auf 270°C erhöht, um eine homogene der PA12T-

Schmelze zu erreichen. Dann wurde sie langsam abgekühlt, wobei das PA12T kristallin erstarrte. Die wechselnde Konsistenz des Reaktionsgemischs wird in Abb. 5.3 gezeigt.



a



b



c



d

Abb. 5.3: Reaktionsverlauf bei der Aminolyse von PET:
(a) PET-Granulat in flüssigen Diamin, (b) PET-Granalien werden kleiner,
(c) PET ist vollständig zu einer klaren Schmelze aufgelöst, aus der Glykol siedet,
(d) fester, kristalliner Niederschlag beim Abkühlen

Das PA12T-Oligomerprodukt wurde anschließend mit Methanol gewaschen, um überschüssiges Diamin zu entfernen. Das Produkt fiel in Form eines kristallinen, weißen Pulvers an (

Abb. 5.4).

Abb. 5.4: PA12T-Oligomere
aus der heterogenen Amino-
lyse von PET mit C12DA



Wie das IR-Spektrum in Abb. 5.5 beweist, ist der Esterpeak des PET bei 1710 cm^{-1} vollständig verschwunden, stattdessen erkennt man die typische Doppelbande des PA12T bei 1620 cm^{-1} und 1535 cm^{-1} .

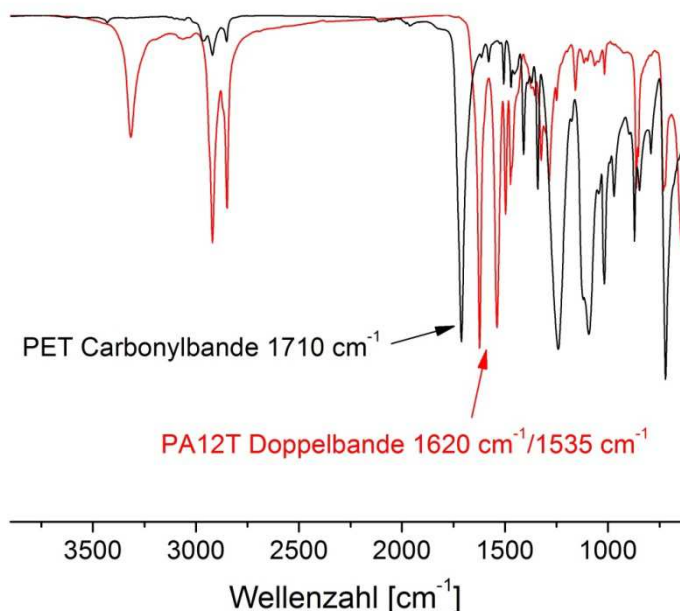


Abb. 5.5: Vergleich der IR-Spektren von PET und einem PA12T-Produkt

Die Molmassen der Oligomeren wurden durch Titration mit Perchlorsäure in Eisessig bestimmt. In Abb. 5.6 werden sie mit den berechneten Werten nach Gl. 5.4 verglichen. Die Messwerte liegen etwas über der Rechenkurve, vermutlich wegen Verlusten an Diamin bei den hohen Reaktionstemperaturen, die das Verhältnis r verkleinern.

Zur besseren Veranschaulichung der Zusammenhänge werden die PA12T-Oligomeren im Folgenden als PA12T_M bezeichnet, mit dem titrimetrisch ermittelten zahlenmittleren Molekulargewicht M_n als Index.

Das thermische Verhalten der PA12T_M wurde durch DSC-Messungen charakterisiert (Abb. 5.7). Sämtliche Proben weisen multiple Schmelzpunkte auf. Dieses Verhalten ist von Polyamiden wohlbekannt: Polyamide können in unterschiedlichen Kristallmodifikationen kristallisieren^{130,131,132}. Aufgrund der sehr geringen Molmasse der Oligomeren scheint dieses Verhalten besonders ausgeprägt. In Abb. 5.7 sind jeweils drei Schmelzpunkte (MPn) zu sehen.

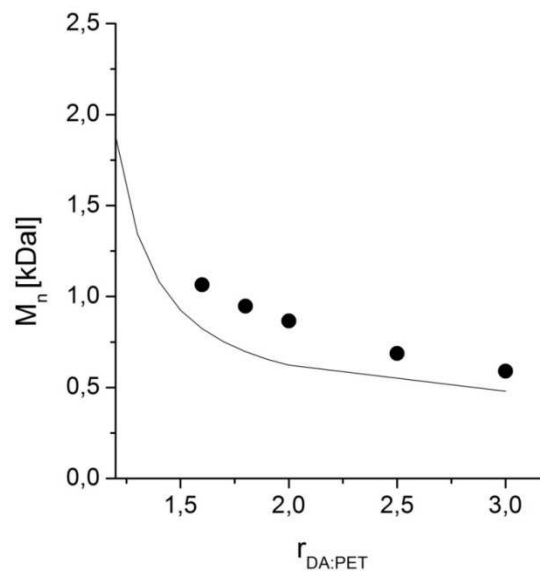


Abb. 5.6: Gemessene (Punkte) und berechnete Werte (Linie, Gl. 5.4) der Molmasse M_n der PA12T-Produkte als Funktion des Verhältnisses $r_{DA:PET}$

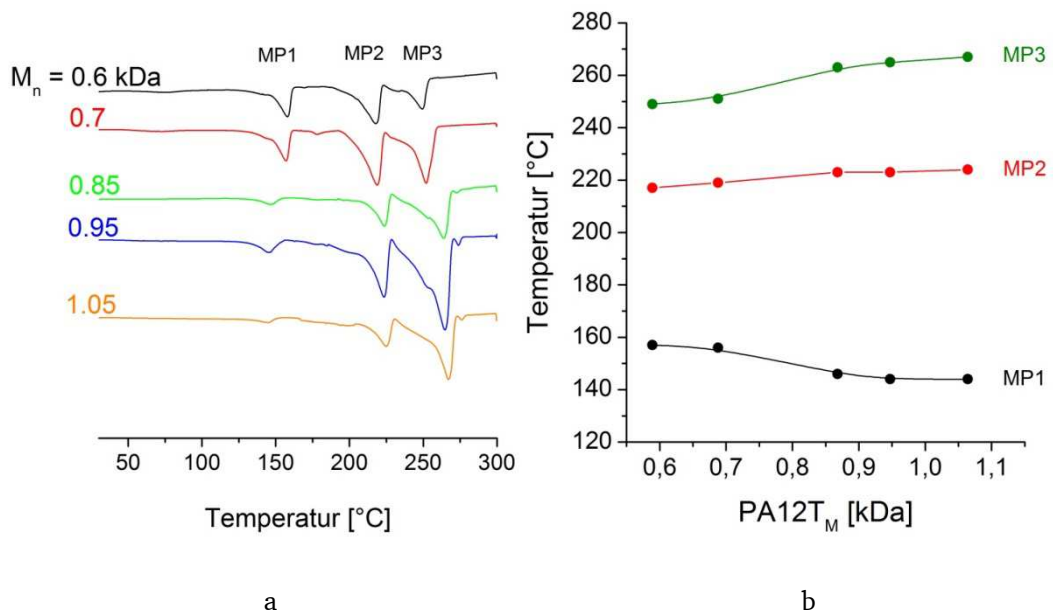


Abb. 5.7: Schmelzverhalten der PA12T-Produkte: (a) DSC-Kurven, (b) Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte liegen deutlich unter dem Wert von 300 °C für langkettiges PA12T. Dies erklärt sich aus den kleinen Molmassen der Oligomerprodukte und dem Anteil von Isophthalsäure im Eduktgemisch. Streng genommen sind diese Produkte PA12T12I-Oligomere.

5.1.2 Aufbau mit aliphatischen Disäuren

Die PA12T-M_n wurden mit aliphatischen Disäuren zu CoPPA aufgebaut. Als Säurekomponenten dienten Adipinsäure AS und Dodecandisäure DDS (Abb. 5.8). Die Reaktion lief als REX-Prozess im Extruder ab, wobei der Ablauf anhand des Drehmoments an den Schnecken verfolgt wurde. Das Reaktionsschema ist in Abb. 5.8 dargestellt.

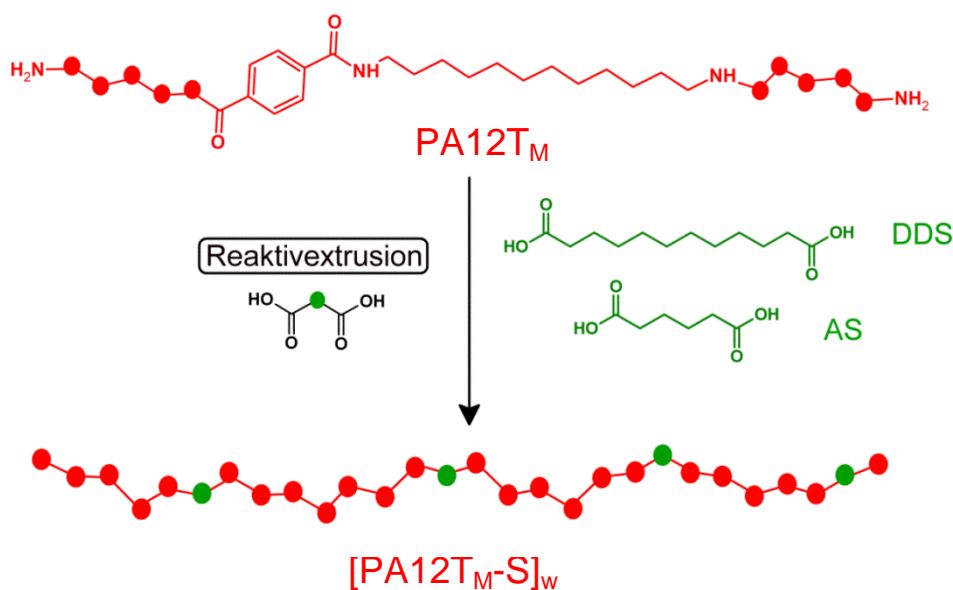


Abb. 5.8: Aufbau der PA12T-Oligomeren mit aliphatischen Disäuren

Die hergestellten CoPPA werden im Folgenden durch die allgemeine Formel

$$[PA12T_M-S]_w$$

dargestellt. PA12T_M bezeichnet das PA12T-Oligomer mit der Molmasse M (M_n), der Index w steht für dessen Massenanteil im CoPPA und S ist das Kürzel der jeweils als Kettenverlängerer eingesetzten Disäure. Der PA12T-Anteil ergibt sich aus den Molmassen:

$$w = \frac{M_{PA12T}}{M_{PA12T} + M_S} \quad 5.5$$

Der Massenanteil w ist in dieser Arbeit von besonderer Wichtigkeit, da er angibt, wie viel Fremdmonomer die PA12T-Ketten stört.

5.1.2.1 Reaktive Extrusion

Für die Reaktivextrusion wurden im Mörser die Pulver des aminoterminierten PA12T_M und der AS oder DDS im stöchiometrischen Verhältnis vermischt. Das Mischpulver wurde dann bei 300 °C in den Mikroextruder gefüttert. Der Aufbau der PA12T-Oligomere zum entsprechenden CoPPA wurde verfolgt, indem das Drehmoment des Extruders mitgeschrieben wurde. Drehmomentkurven für die mit DDS aufgebauten Produkte werden in Abb. 5.9a gezeigt. Kurven für den Aufbau mit AS zeigten identisches Verhalten.

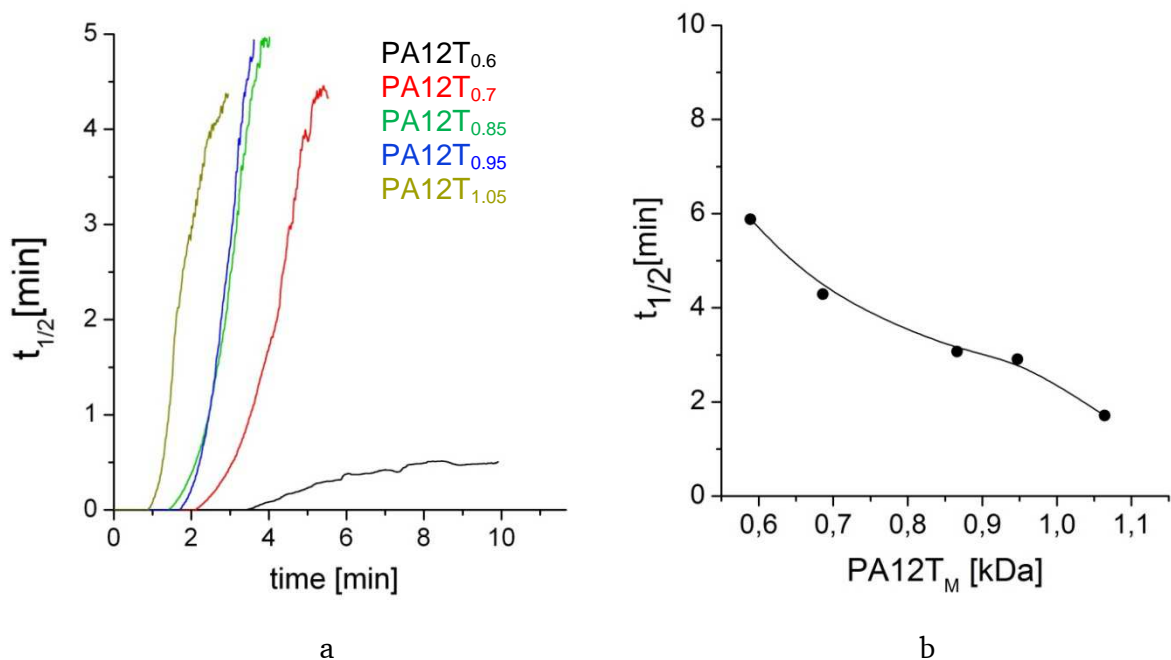


Abb. 5.9: Fortgang des Aufbaus von zu CoPPA [PA12T_M-DDS]_w: (a) Drehmomentkurven des Extruders, (b) Halbwertszeit abhängig von der Kettenlänge der eingesetzten PA12T_M

Die Drehmomentkurven sind typisch für eine Polykondensation des AA-BB-Typs: Der Sensor des Mikroextruders registriert zunächst keinerlei Kraft, weil die Reaktionsschmelze anfangs nur aus kurzen Oligomeren besteht. Dann wachsen die CoPPA-Ketten und das Drehmoment nimmt rapide zu. Aus Abb. 5.9b ist ersichtlich, dass die benötigte Reaktionszeit mit zunehmender Kettenlänge der eingesetzten PA12T_M abnimmt.

5.1.2.2 Charakterisierung der CoPPA

Der Aufbau zu langkettigen CoPPA konnte für kurze PA12T_M durch GPC-Messungen in HFIP nachgewiesen werden. Wie Abb. 5.10 für die Reaktion mit PA12T₅₈₉ beweist, wird PET zunächst deutlich abgebaut, worauf die Reaktivextrusion die Oligomeren dann wieder zum langkettigen CoPA12T-Produkt [PA12T_{0.6}-DDS]₇₂ aufbaut, mit einer Molmasse ähnlich der des eingesetzten PET.

Leider ließen sich nur die Produkte aus den kürzesten Oligomeren ($M_n = 0.6$ kDa und $M_n = 0.7$ kDa) in HFIP lösen, weshalb nur bei ihnen die GPC-Analyse möglich war. Die Drehmomentkurven in Abb. 5.9a lassen aber vermuten, dass alle CoPPA-Produkte langkettig anfielen.

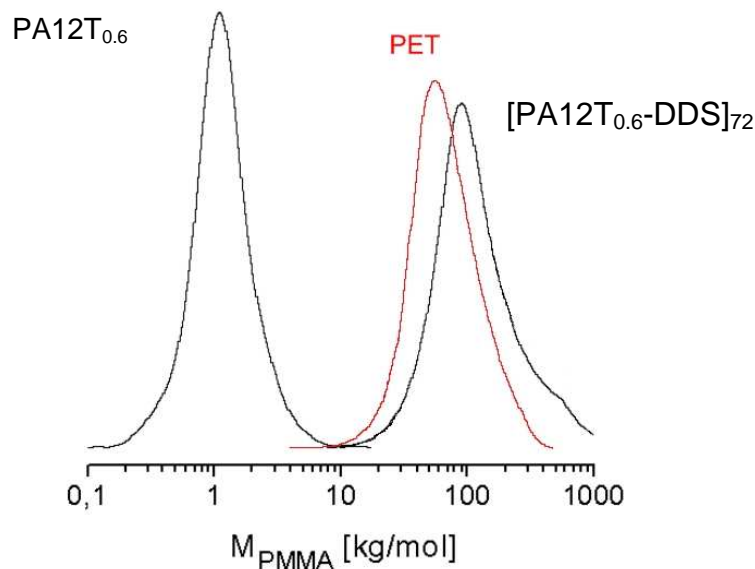


Abb. 5.10: GPC-Kurven in HFIP: PET, daraus hergestelltes PA12T_{0.6} und daraus aufgebautes [PA12T_{0.6}-DDS]₇₂

Die mechanischen Eigenschaften der mit AS und DDS aufgebauten CoPPA-Produkte wurden durch Zugversuche charakterisiert. Prüfstäbe wurden mit der dem Mikroextruder gekoppelten Mikrospritzgusseinheit hergestellt. Die Extrusionstemperatur betrug dabei 300°C und die Werkzeugtemperatur wurde auf 80°C eingestellt. Produkte mit $M_n \geq 0.95$ kDa ließen sich mit dieser Anlage allerdings nicht mehr zu Prüfkörpern verspritzen. Der Einspritzdruck und damit verbunden auch die Einspritzgeschwindigkeit waren für die zähen Schmelzen zu gering, obwohl die Werkzeugtemperatur bis zu 150°C erhöht wurde.

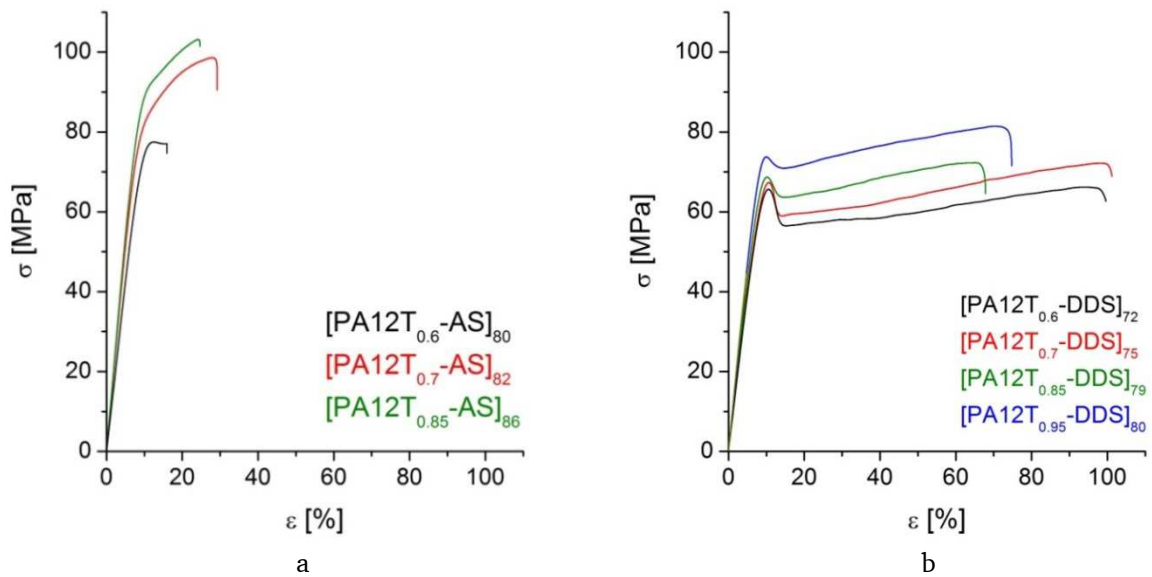


Abb. 5.11: Zugdehnungskurven der CoPPA aus (a) AS, (b) DDS

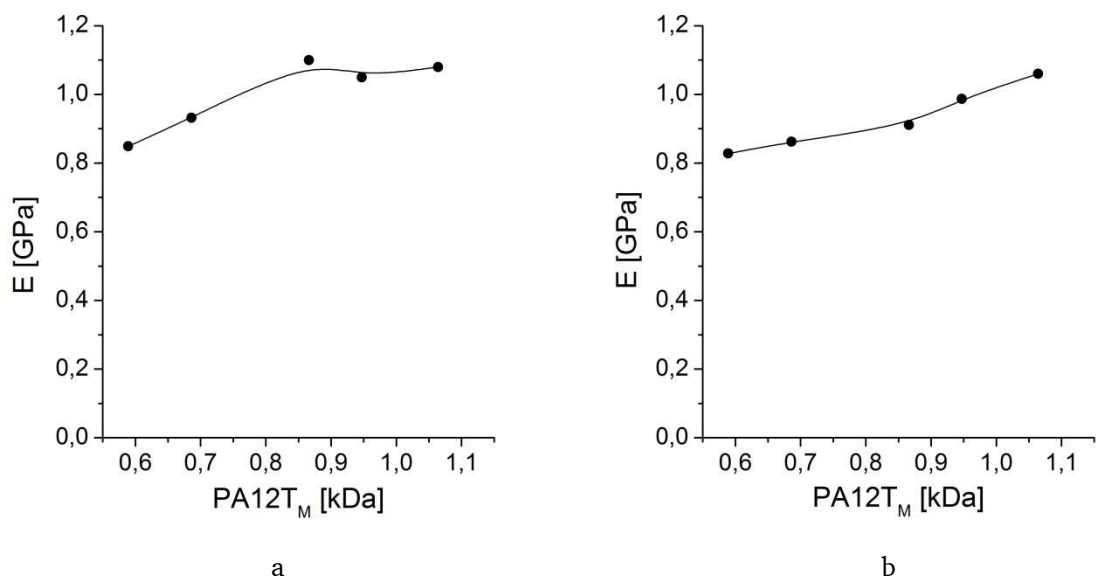


Abb. 5.12: Abhängigkeit des E-Moduls von der Länge der eingesetzten PA12T_M -Oligomere: Aufbau mit (a) AS und (b) DDS

Wie die Zugdehnungskurven in Abb. 5.11a zeigen, entstanden aus den PA12T_M -Oligomeren mit AS sehr harte Produkte. Die Zugfestigkeit steigt mit sinkendem r -Wert, also mit zunehmender Kettenlänge der eingesetzten PA12T_M bis über 100 MPa. Die Produkte mit DDS waren mit Zugfestigkeiten bis 80 MPa zwar nicht so fest, aber dafür viel duktiler. Die Kurven in Abb. 5.11b haben den für zähe Thermoplaste typischen Verlauf mit einem Fließpunkt, nach dem sich die Probe unter Schulterhals-bildung lange weiterdehnt, maximal bei 100 %

Bruchdehnung. In Abb. 5.12 wird der Elastizitätsmodul E gezeigt. Die Härte der Produkte sinkt etwas bei niedrigeren Molmassen, also kürzeren $PA12T_M$.

Die thermischen Eigenschaften der Produkte wurden durch DSC- und TGA-Messungen charakterisiert (unter Stickstoffgas). Die TGA-Kurven in Abb. 5.13. zeigen an, dass die Produkte durchweg ungefähr bei 450 °C depolymerisiert wurden. Dies ist ein für Polyamide typischer Bereich. Gleiche TGA-Kurven wurden auch bei allen anderen Polyamidprodukten dieser Arbeit gemessen.

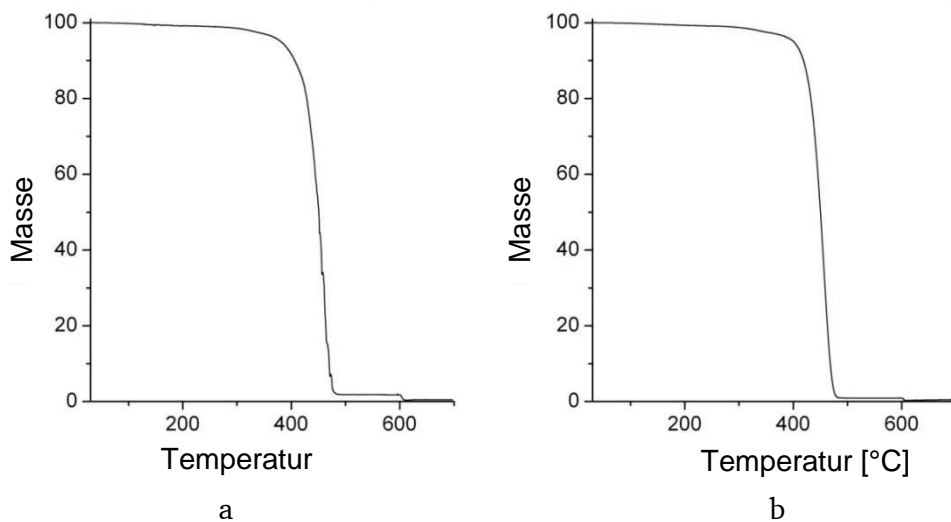


Abb. 5.13: TGA-Kurven der mit (a) AS und (b) DDS aufgebauten $PA12T_{0.95}$ -Oligomeren

Die DSC-Kurven in Abb. 5.14 zeigen die Glasübergangstemperaturen und die multiplen Schmelzpunkte. Die Werte sind in Tab. 5.1 zusammengefasst. Die Glas- und Schmelztemperaturen ändern sich kaum mit der Molmasse. Sie liegen aber bei den Produkten aus AS deutlich höher als bei denen aus DDS.

Tab. 5.1: Glasübergangstemperaturen und Schmelzpunkte der CoPPA

	DDS		AS	
$PA12T_M$ [kDa]	T_g [°C]	T_m [°C]	T_g [°C]	T_m [°C]
0.6	56	214	69	240
0.7	68	212	72	240
0.85	71	218	77	233
0.95	68	225	77	236
1.05	79	218	80	233

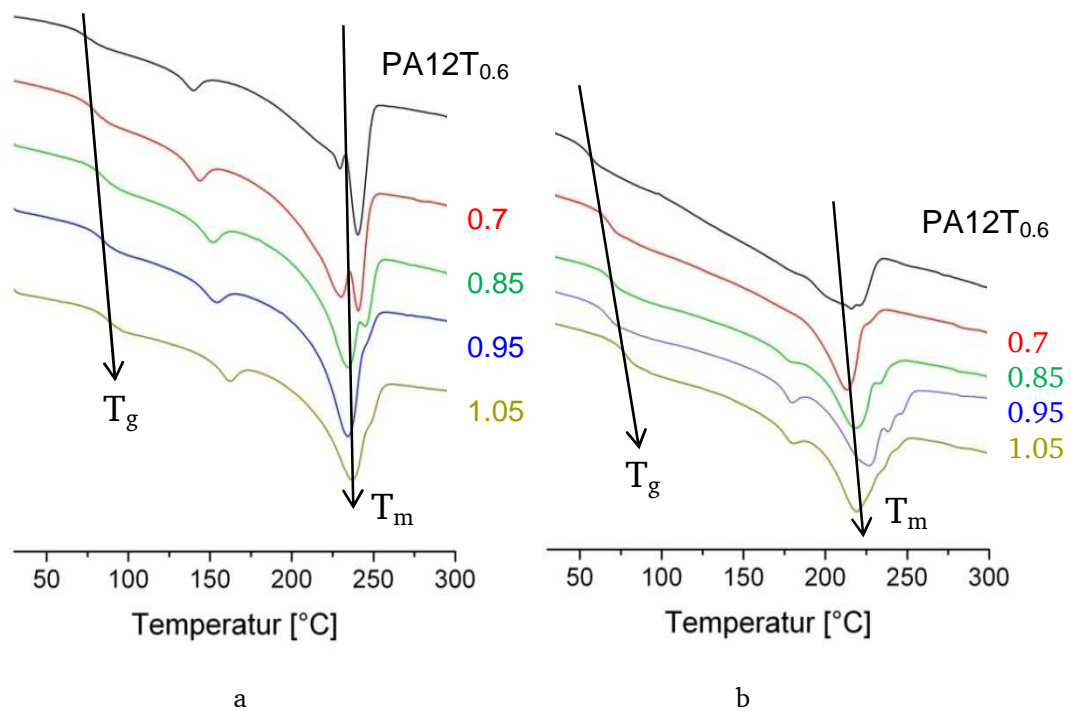


Abb. 5.14: DSC-Kurven der CoPPA aufgebaut mit (a) AS und (b) DDS

5.1.3 Aufbau mit dimerisierten Fettsäuren

Um zu noch duktileren Materialien zu gelangen, wurden die gleichen PA12T_M-Oligomere auch mit der dimerisierten Fettsäure DFS aufgebaut. (Abb. 5.15)

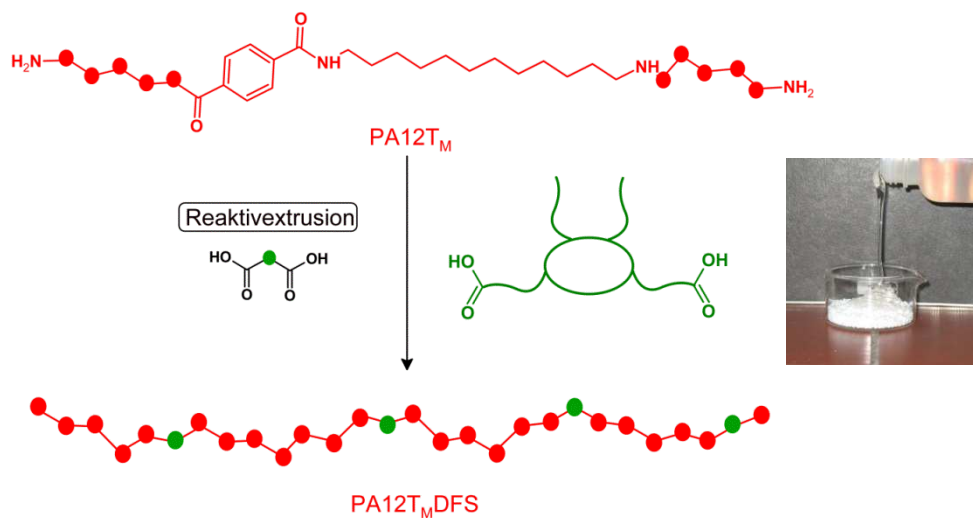


Abb. 5.15: Aufbau von PA12T_M mit DFS; das Foto rechts zeigt das kristalline PA12T-Pulver und die bei Raumtemperatur flüssige DFS

Die große DFS-Einheit (Abb. 2.12) sollte die Beweglichkeit und Flexibilität der Ketten erhöhen und somit auch ihre Duktilität. Sie sollte in den Produkten praktisch als innerer Weichmacher wirken. Produkte dieser Art wurden in der Patentliteratur schon beschrieben. Allerdings erfolgte der Aufbau zum CoPPA dort stets aus den Monomeren. Ein Verfahren, solche CoPPA aus PET zu erzeugen, existiert noch nicht.

5.1.3.1 Reaktive Extrusion

Die PA12T_M wurden im Mörser pulverisiert und stöchiometrisch mit dem flüssigen DFS zu einer homogenen Paste vermengt. Diese wurde dann in den auf 300 °C aufgeheizten Extruder gefüttert. In Abb. 5.16 werden die Drehmomentkurven und die Halbwertszeiten der Aufbaureaktion gezeigt. Der Verlauf der Kurven und die Effekte sind prinzipiell die gleichen wie bei den anderen Disäuren.

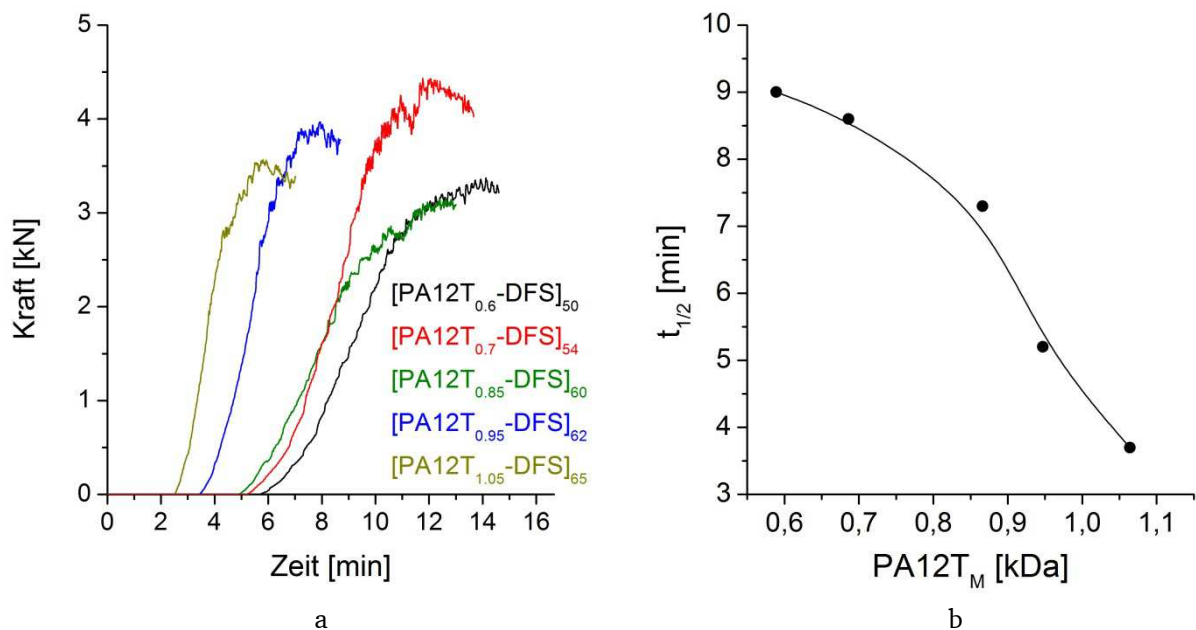


Abb. 5.16: Fortgang des Aufbaus von PA12T_M mit der DFS zu CoPPA: (a) Drehmomentkurven des Extruders, (b) Halbwertszeit abhängig von der Kettenlänge der eingesetzten PA12T_M

Der Unterschied liegt in der Reaktionsdauer: Die Reaktionen mit DFS verliefen bei gleicher PA12T-Kettenlänge deutlich langsamer. Dies lässt sich zum einen mit der Inkompatibilität dem polaren PA12T_M mit dem sehr unpolaren DFS erklären. Die Reaktion kann nur an den Phasengrenzflächen stattfinden. Zum anderen spielen wohl auch sterische Gründe eine Rolle,

da die Säuregruppen durch den massigen C36-Grundkörper der DFS gegen den Angriff des Amins der Oligomeren abgeschirmt sind. Prüfkörper der hergestellten CoPPA werden in Abb. 5.17 gezeigt. Alle sind transparent. Dies unterscheidet sie von den Produkten aus den anderen Disäuren, die mehr oder weniger opak waren.

Abb. 5.17:
Prüfkörper aus dem Aufbau
von PA12T_M mit der DFS:
von links nach rechts:
 $M_n = 1.05, 0.95, 0.85, 0.7 \text{ kDa}$



5.1.3.2 Charakterisierung der Produkte

Für die Produkte aus DFS konnte kein Lösemittel gefunden werden. Selbst von HFIP wurden sie nur angequollen. GPC-Analysen waren daher nicht möglich. Dass bei der Reaktivextrusion langkettige Polymere entstanden, bewiesen jedoch die Drehmomentkurven.

DSC-Messungen der hergestellten Produkte lieferten die Kurven in Abb. 5.18. Zu erkennen ist der Schmelzpunkt des PA12T_M bei 250°C, sowie ein weiterer Übergang bei 50°C. Bei diesem handelt es sich vermutlich um die stark ausgeprägte Erweichungstemperatur DFS-reicher Domänen des Copolymers. Da die Molmassen der DFS und der verwendeten PA12T_M in der gleichen Größenordnung liegen, verhalten sich die CoPPA ähnlich wie Multiblockcopolymere. Diese Vermutung konnte durch TEM-Untersuchungen gestützt werden.

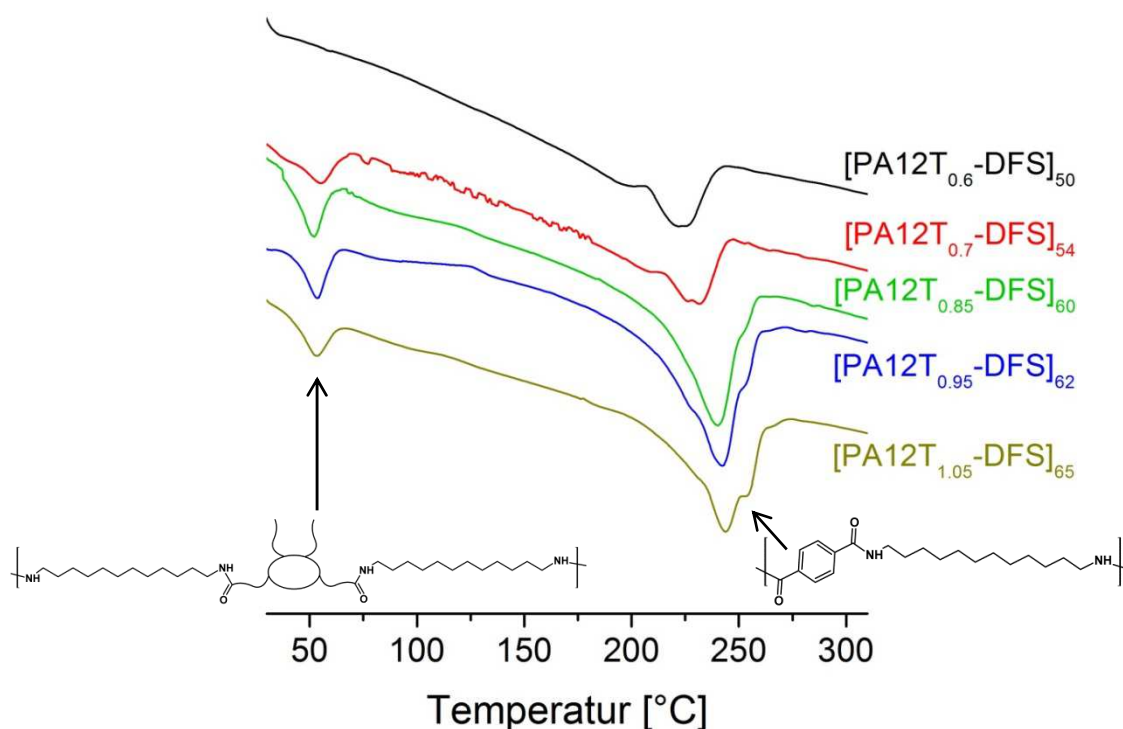


Abb. 5.18: DSC-Kurven der Reihe $[\text{PA12T}_M\text{-DFS}]_w$

Die TEM-Bilder in Abb. 5.19 beweisen eine extrem feine Morphologie. Die beiden Produkte trennen sich offenbar voneinander auf der Nanoskala. Das Polyamid erscheint dunkel und Bereiche mit hohem DFS-Anteil erscheinen hell. Zur besseren Veranschaulichung der Massenverhältnisse in der Polymerkette ist die jeweilige Kettenarchitektur schematisch den TEM-Bildern zugeordnet (rot: PA12T, grün: DFS).

Wie die Zugdehnungskurven in Abb. 5.20 zeigen, wurde das Ziel der Duktilität der CoPPA durch den Einbau der DFS erreicht. Die Reißdehnungen der CoPPA aus der DFS übertreffen die der mit AS oder DDS aufgebauten CoPPA. Die Produkte mit der DFS sind also zäher. Leider sind sie aber zugleich viel weicher, also weniger fest. Dieser Effekt macht sich besonders bemerkbar bei den Produkten aus sehr kurzen PA12T-Ketten, die schon statistischen Copolymeren ähneln. Die Aufweichung ist auch am Elastizitätsmodul E sichtbar (Abb. 5.21). Die mechanischen Eigenschaften dieser Produktreihe werden in erster Linie von der Kettenarchitektur bestimmt: Bei $[\text{PA12T}_{0.6}\text{-DFS}]_{50}$ sind DFS und PA12T zu gleichen Anteilen im Polymer eingebaut. Im anderen Extremfall des $[\text{PA12T}_{1.05}\text{-DFS}]_{65}$ ist DFS mit nur 35 Gew% deutlich im Unterschuss vertreten. Das Polymer verhält sich spröder ist aber dafür auch deutlich fester.

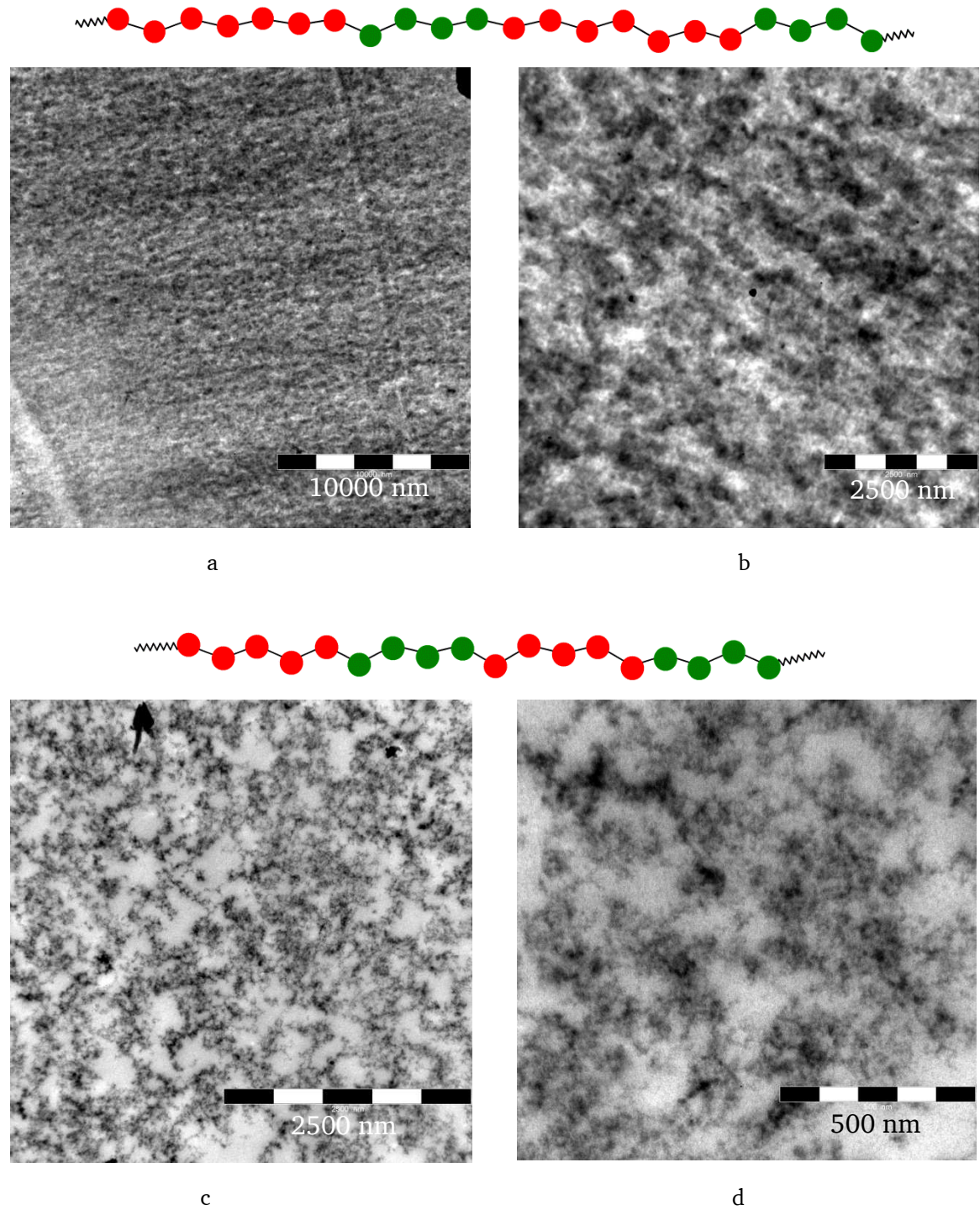


Abb. 5.19: TEM-Aufnahmen von CoPPA und dazugehörige Kettenarchitektur
 (rot \equiv PA12T, grün \equiv DFS, 1 Punkt \equiv 150 Da): (a,b) $[\text{PA12T}_{1.05}\text{-DFS}]_{65}$; (c,d) $[\text{PA12T}_{0.7}\text{-DFS}]_{54}$

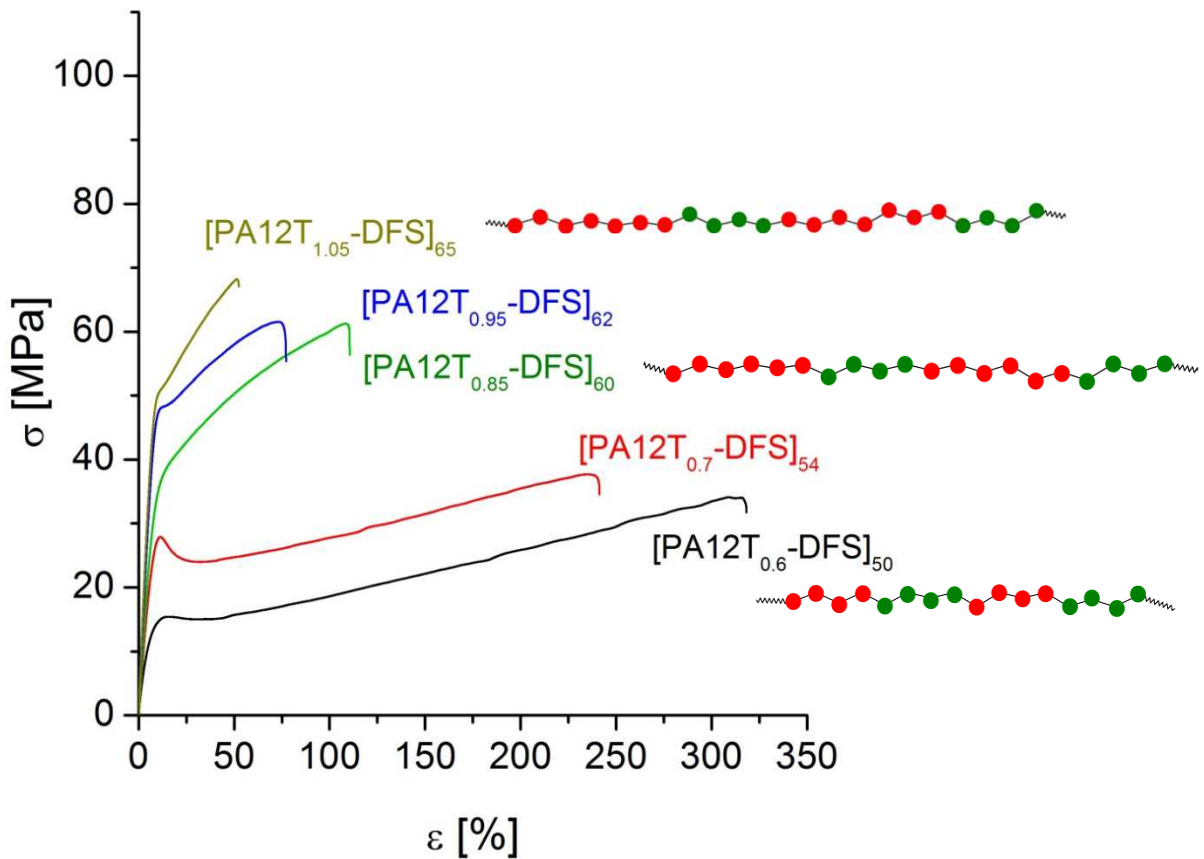
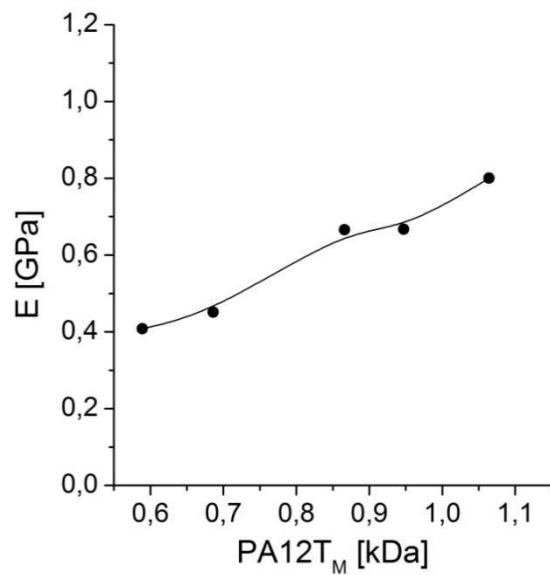


Abb. 5.20: Zugdehnungskurven der Polymere der Reihe PA12T-Mn_xDFS; zur Veranschaulichung sind schematisch die Kettenarchitekturen von [PA12T_{0.6}-DFS]₅₀, [PA12T_{0.85}-DFS]₆₀ und [PA12T_{1.05}-DFS]₆₅ dargestellt (rot ≡ PA12T, grün ≡ DFS, 1 Punkt ≡ 150 Da)

Abb. 5.21:
E-Modul der Produkte der
Reihe PA12T-Mn_xDFS



5.2 PA6T-Copolymere

Nachdem im vorigen Abschnitt bewiesen wurde, dass die Synthesestrategie nach Abb. 5.1 durchführbar ist, wurde PET auch mit C6DA statt C12DA aminolysiert (Abb. 5.22). Dies war das eigentliche Ziel, weshalb schon in Abb. 5.1 die Aminolyse mit C6DA formuliert wurde. Zu hoffen war, dass die CoPPA-Produkte höherschmelzend und weniger aufgeweicht anfallen würden.

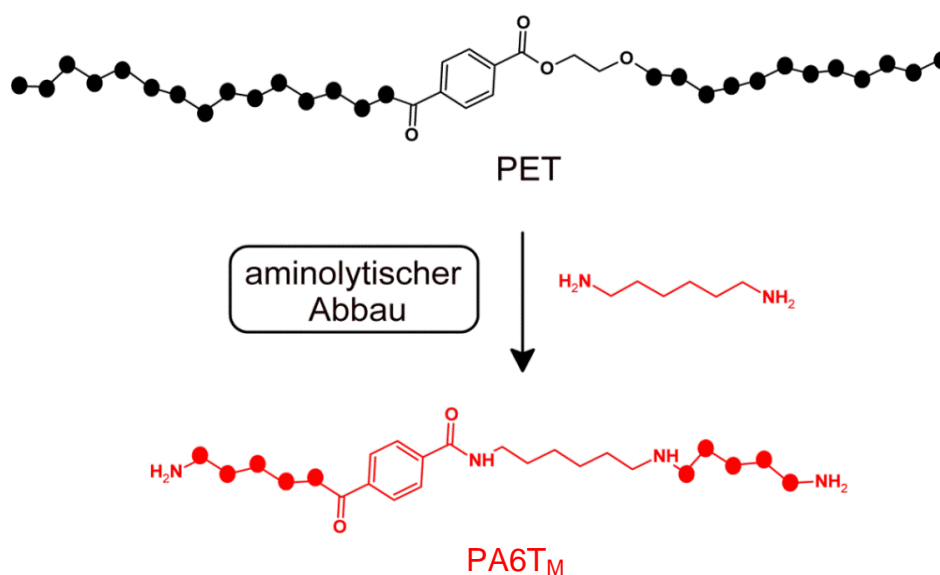


Abb. 5.22: Aminolyse von PET mit AS zu PA6T-Oligomeren

Bei der Aminolyse mit C6DA waren zwei Schwierigkeiten abzusehen: Erstens entstehen PA6T-Oligomere mit extrem hohen Schmelzpunkten und zweitens ist die Reaktionstemperatur durch den recht niedrigen Siedepunkt des C6DA auf 200 °C beschränkt. Dennoch gelang der Abbau zu PA6T-Oligomeren. Die PET-Granalien wurden unter Rückfluss in siedendem C6DA dispergiert. Die Temperatur wurde auf 270°C eingestellt. Der Ablauf glich dem der Aminolyse mit C12DA bis auf einen Punkt: Nachdem das PET-Granulat vollständig aufgelöst war, begannen die PA6T-Oligomeren trotz der hohen Temperatur schnell auszukristallisieren (phasing-out). Die Schmelze blieb deshalb nur kurzzeitig homogen. Nach dem Abkühlen wurden die PA6T-Oligomeren mit Methanol gewaschen, um überschüssiges C6DA aus den Produkten zu entfernen. Wie das IR-Spektrum in Abb. 5.23 dokumentiert, war die Aminolyse vollständig. Im Produkt ist die Esterbande des PET verschwunden.

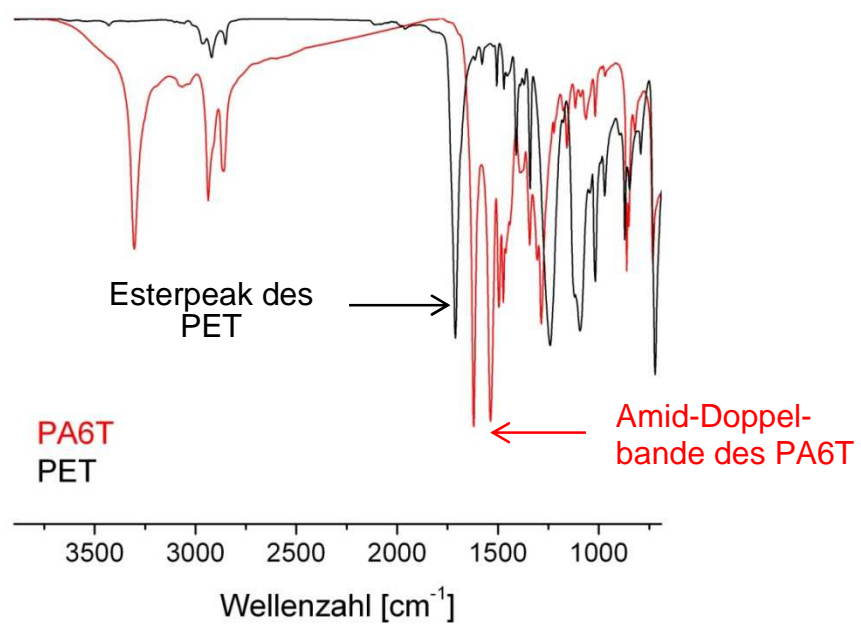


Abb. 5.23: IR-Spektrum der PA6T-Oligomeren

Die DSC-Kurven in Abb. 5.24 bestätigen, dass diese PA6T-Produkte deutlich höher schmelzen als die PA12T-Oligomere. Die Molmassen wurde mit Gl. 5.4 berechnet, weil sie experimentell nicht vermessen werden konnten.

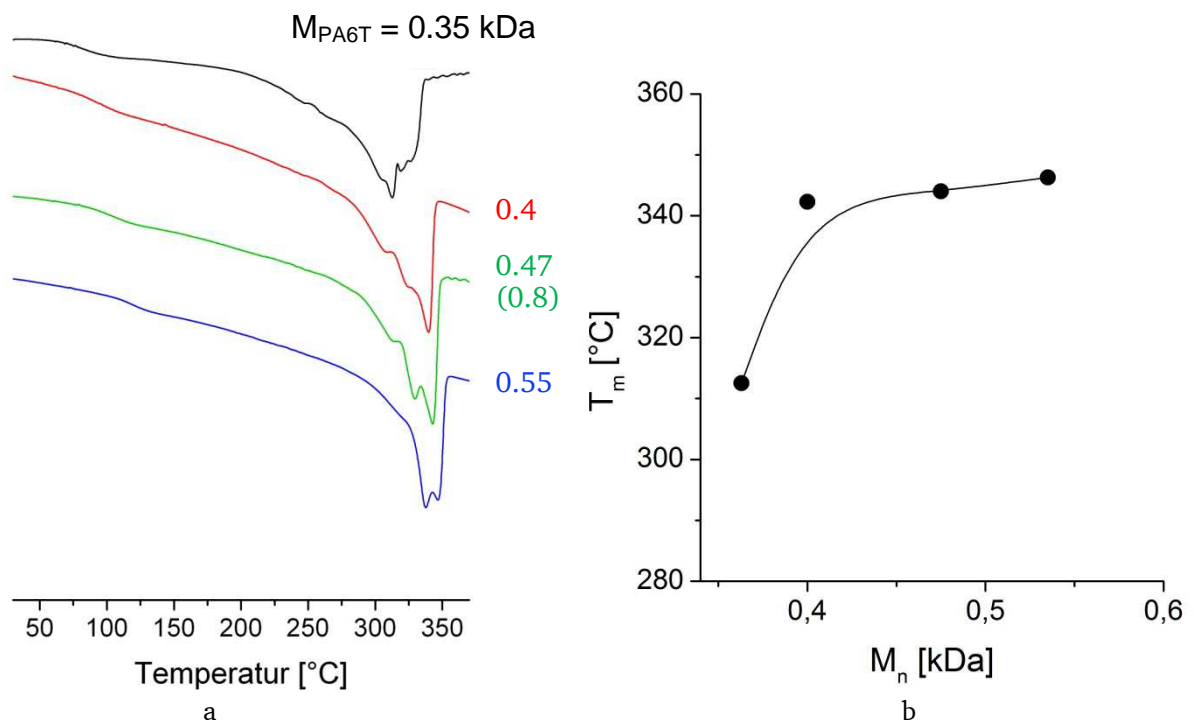


Abb. 5.24: Schmelzen der PA6T-Oligomere: (a) DSC-Kurven (b) Schmelzpunkte

Um zu zeigen, dass auch diese Oligomeren zu langkettigen PPA aufgebaut werden können, wurde das Oligomer PA6T_{0.8} in einer Reaktivextrusion mit DDS und DFS umgesetzt. Zunächst wurde wieder ein stöchiometrisches Mischpulver oder eine Paste aus dem Oligomeren und den Monomersäuren erzeugt. Dies wurde dann aufgrund des hohen PA6T-Schmelzpunkts bei 350 °C in den Extruder gefüttert. Wegen der höheren Temperatur lief der Kettenaufbau schneller ab. Anstatt einer Halbwertszeit von 3 min wie beim vergleichbaren [PA12T_{0.85} DDS]₇₉ gelang der Aufbau des [PA6T_{0.8}-DDS]₇₇ mit einer Halbwertszeit von 2 min.

Die DSC-Kurven in Abb. 5.25 beweisen, dass der Einbau der Säuren den Schmelzpunkt der Produkte kaum veränderte. Er blieb wunschgemäß deutlich über 300 °C.

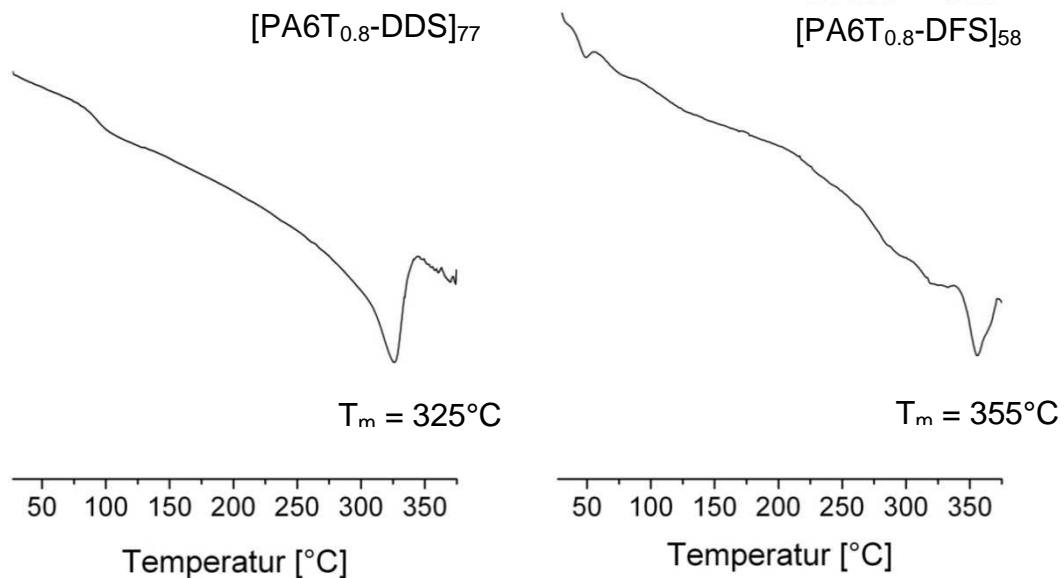


Abb. 5.25: DSC-Kurven der PA6T-Copolymeren aus DDS und DFS

Zugversuche mit diesen Produkten lieferten die Zugdehnungskurven in Abb. 5.26. Der Aufbau des PA6T_{0.8}-Oligomers mit DDS lieferte ein sehr hartes, aber sprödes Produkt, ähnlich dem PA6T selbst. Der Aufbau mit DFS resultiert dagegen in einem viel zäheren, aber dennoch festen Produkt.

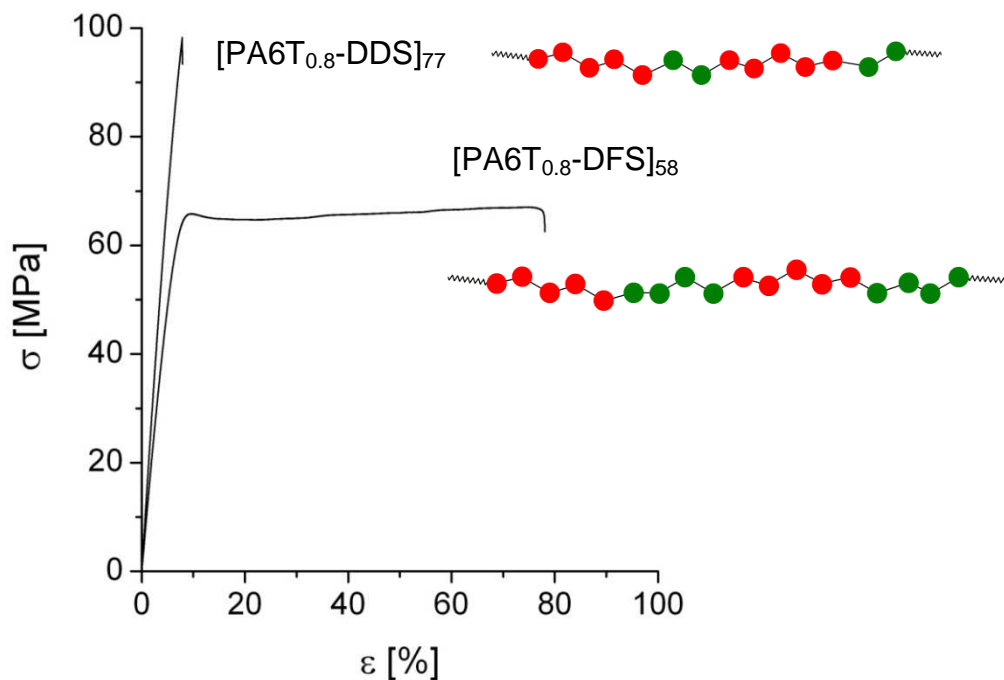


Abb. 5.26: Zug-Dehnungs-Diagramme der PA6T-Copolymeren aus DDS und DFS mit schematischer Kettenarchitektur

5.3 Fazit und Vergleich der CoPPA

PET konnte durch gezielten aminolytischen Abbau zu definierten PPA-Oligomeren abgebaut werden, die durch Reaktivextrusion wieder zu langkettigen CoPPA aufgebaut werden konnten. Das abbauende Amin und die aufbauende Disäure bestimmen die thermischen und mechanischen Eigenschaften des CoPPA-Produkts.

In Abb. 5.27 wird der Einfluss der Disäure am Beispiel von Ketten aus dem PA12T_{0.85}-Oligomeren deutlich. Die Schmelzpunkte sind ähnlich um 230 °C. Die Duktilität ist aber sehr verschieden. AS liefert ein sehr festes, aber recht sprödes, DFS dagegen ein weiches und viel dehnbareres Produkt. Dies liegt allerdings nicht an intrinsischen Effekten der aufbauenden Säuren, sondern nur an ihrer Molmasse. Das große DFS bringt einfach viel mehr Masse in die Copolymeren ein als das kleinere AS. Dies wird in Abb. 5.27 mit den Schemata der Kettenarchitekturen der aus PA12T_{0.85} hergestellten CoPPA verdeutlicht.

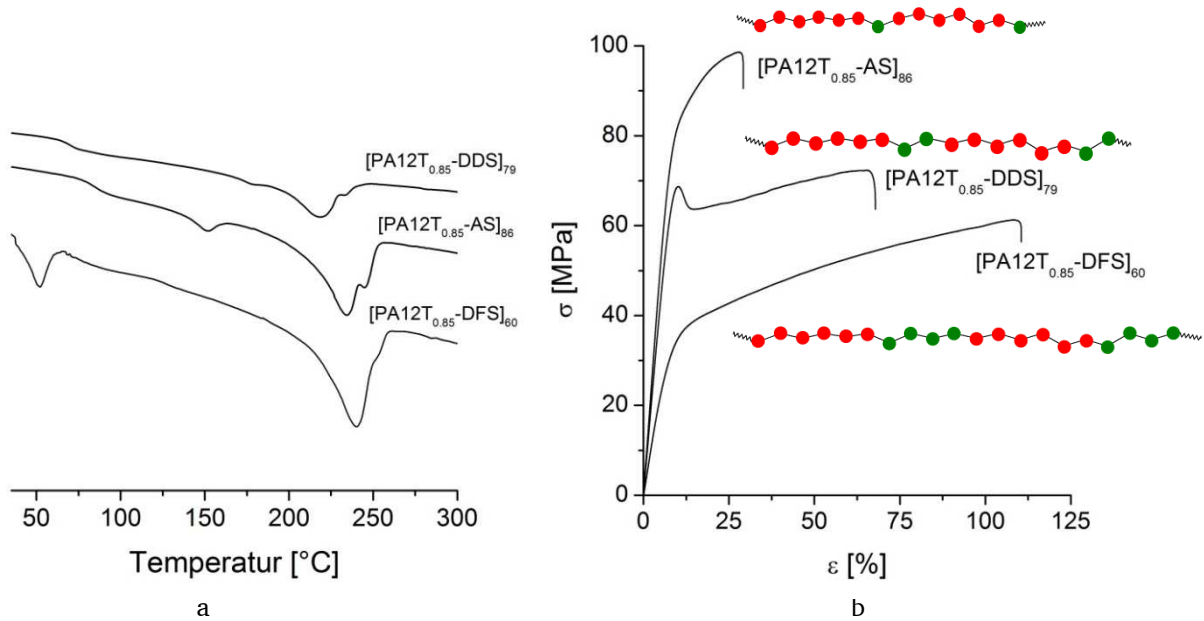


Abb. 5.27: CoPA12T: (a) DSC- und (b) Zugdehnungskurven der aus PA12T_{0.85} hergestellten CoPPA und schematische Darstellungen der jeweiligen Kettenarchitekturen

Noch klarer tritt der Einfluss der Molmassen in Abb. 5.28 hervor. Die Schmelzpunkte und die mechanischen Eigenschaften der Copolymeren [PA12T_M-S]_w sind über der Abszisse des PA12T-Anteiles w aufgezeichnet, verglichen mit PA12T selbst. Der Schmelzpunkt ändert sich kaum durch die Copolymersäure. Die mechanischen Daten sprechen aber empfindlich darauf an: Die Zugfestigkeit und der Elastizitätsmodul sinken, dagegen nimmt die Reißdehnung erheblich zu.

Zusammenfassend ist somit festzustellen, dass das spröde Polyphthalamid PA12T duktilisiert, dabei aber auch aufgeweicht wurde. Die verwendete Säure spielt, wenn der PA12T-Anteil w zum Maßstab gemacht wird, keine große Rolle.

a

b

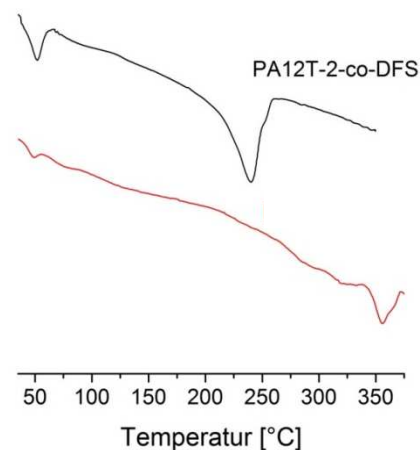
c

d

Abb. 5.28: Eigenschaften der Copolymeren $[\text{PA12T}_{0.85}\text{-S}]_w$ als Funktion des PA12T-Anteils w im Vergleich mit PA12T selbst: (a) Schmelzpunkt, (b) Zugfestigkeit, (c) Reißdehnung, (d) E-Modul, Säuren: AS schwarz, DDS blau, DFS rot

Auch die Rolle des Amins im Polyphthalamid muss noch angesprochen werden. Mit C6DA entstehen PA6T-Oligomere und daraus Copolymere $[\text{PA6T}_M\text{-S}]_w$, die viel höher schmelzen als die Copolymere $[\text{PA12T}_M\text{-S}]_w$ aus dem C12DA (Abb. 5.29). Zudem verfestigt C6DA die Produkte, versprödet sie aber auch (Abb. 5.30).

Abb. 5.29:
Vergleich der DSC-Kurven von
 $[\text{PA12T}_{0.85}\text{-DFS}]_{60}$ und $[\text{PA6T}_{0.8}\text{-DFS}]_{58}$



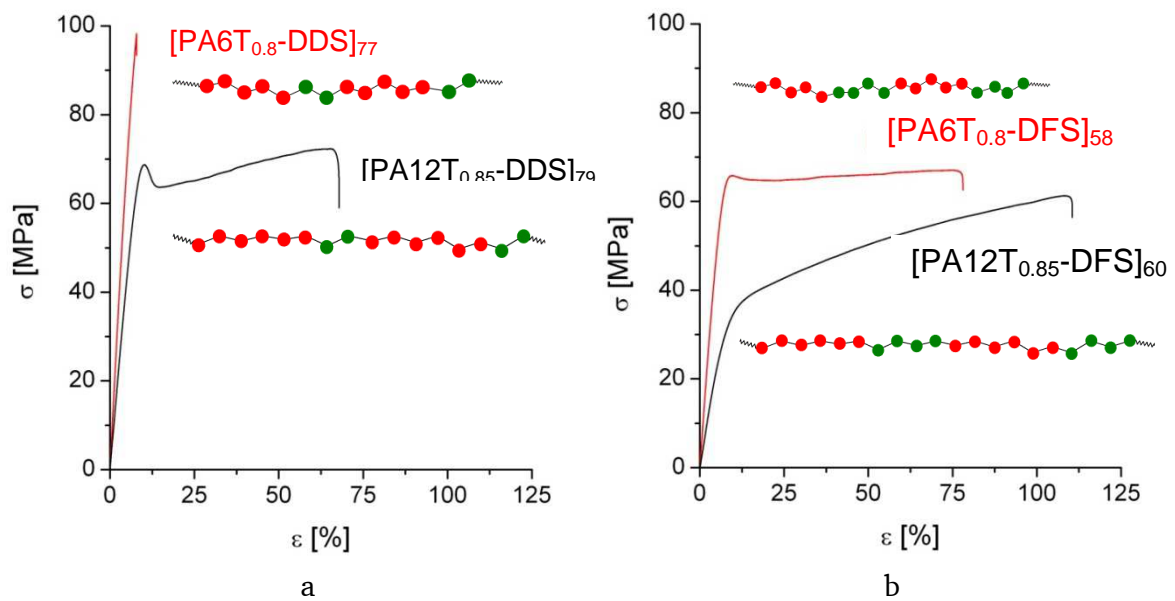


Abb. 5.30: Vergleich der Zugdehnungskurven von PA12T- und PA6T-Produkten, aufgebaut mit (a) DDS; (b) DFS

Ein Optimum wird beim $[PA6T_{0.8-DFS}]_{58}$ erreicht, das bei 350 °C schmilzt und eine Zugfestigkeit von 65 MPa bei einer Reißdehnung von 80 % aufweist.

6 TPA aus PET

Im vorigen Kapitel wurde der Abbau des PET zu PPA-Oligomeren beschrieben, die mit Disäuren wieder zu Polymerketten von thermoplastischen CoPPA verbunden wurden. Dabei blieben die Ketten überwiegend thermoplastische Polyphthalamide, weil die monomeren Disäuren vergleichsweise klein waren. In diesem Kapitel werden Copolymere besprochen, die statt der einfachen Disäuren größere, elastomere Oligomere enthalten. Als Produkte wurden Multiblockcopolymere mit den Polyamidoligomeren als Hart- und den Disäureoligomeren als Weichsegment erhalten, wobei das Weichsegment überwog. Nach Abb. 1.20 sind diese Produkte als TPA zu bezeichnen.

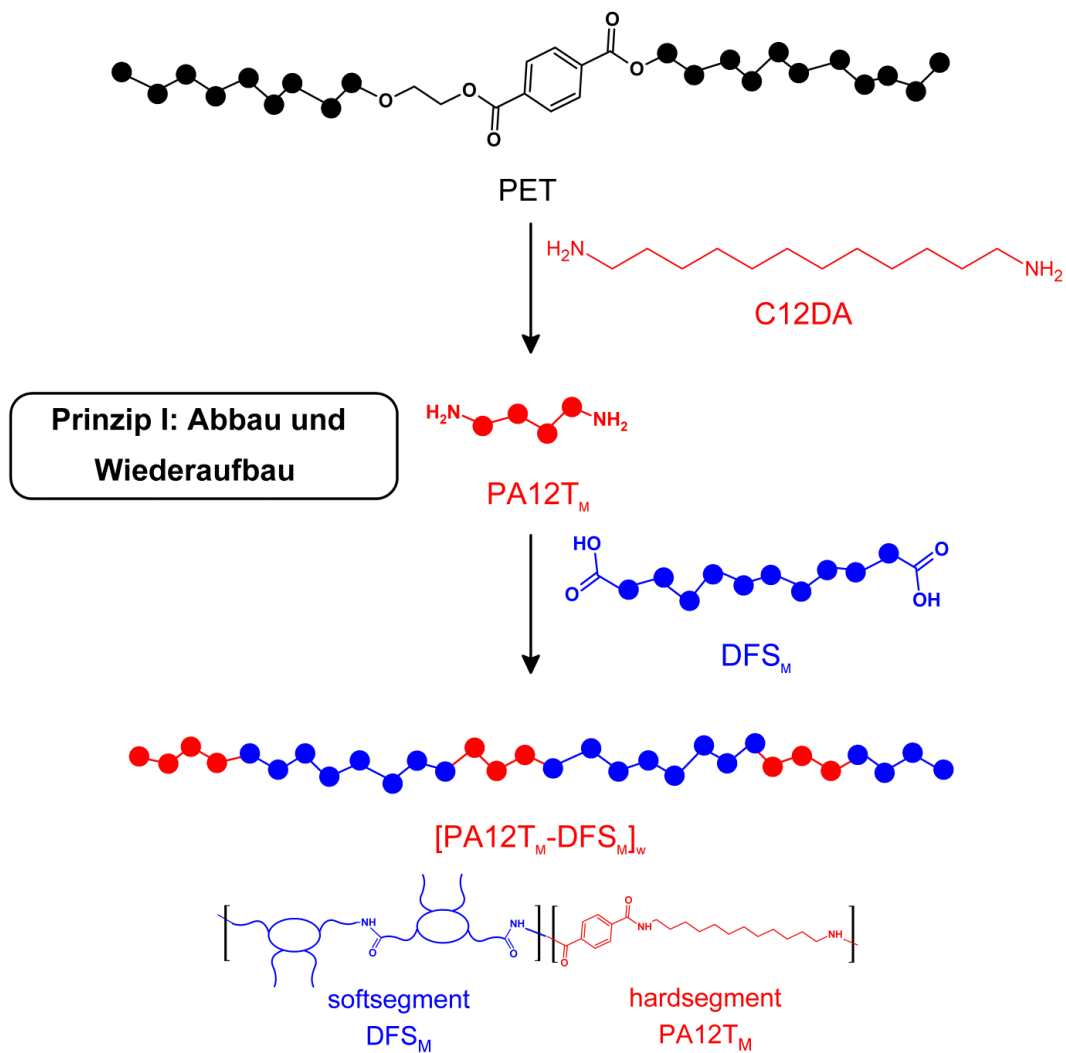


Abb. 6.1.: TPA aus PET durch Abbau und Wiederaufbau mit oligomeren Disäuren (Weichsegment)

Der Aufbau, nochmals in Abb. 6.1 dargestellt, entspricht dem *Prinzip I* in Abb. 3.1. Das PET wurde zunächst wie in Kap. 5 beschrieben durch Aminolyse mit C12DA zu den entsprechenden PPA-Oligomeren PA_{12T_M} abgebaut. Im zweiten Schritt der Syntheseroute wurden diese Oligomeren mit säureterminierten Weichsegmenten DFS_M wieder zum Blockcopolymeren $[\text{PA}_{12T_M}-\text{DFS}_M]_w$ aufgebaut. Die beiden für die Eigenschaften der Produkte wichtigsten Parameter sind die Molmasse M_Σ eines Hart-Weich-Segment-Paars und der Massenanteil w des PA_{12T} -Hartsegments:

$$M_\Sigma = M_{\text{hard}} + M_{\text{soft}}$$

$$w = \frac{M_{\text{hard}}}{M_\Sigma} \quad 6.1$$

6.1 Weichsegmente

Zum Aufbau der Weichsegmente dienten kommerzielle amino- und säureterminierte DFS (Priamine 1075 und Pripol 1009, Croda). Aus ihnen wurden die Oligomeren DFS_M nach Abb. 6.2 erzeugt, wobei die Disäure stets im Überschuss eingesetzt wurde, damit säureterminierte Weichsegmente entstanden.

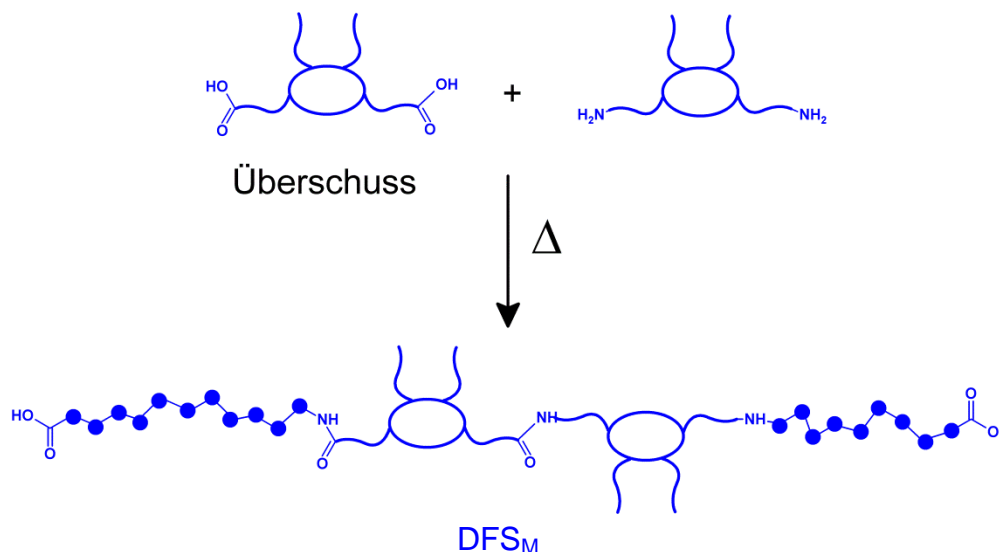


Abb. 6.2: Aufbau des Weichsegments aus amino- und säureterminierten DFS

Das flüssige Eduktgemisch wurde auf 250°C erhitzt. Sobald keine Entwicklung von Wasserdampf mehr zu erkennen war, wurde 1 mbar Vakuum angelegt, um das Wasser aus der Schmelze zu entfernen. Die Weichsegmente lagen nach dem Abkühlen alle in Form hochviskoser, klarer Flüssigkeiten vor.

Über das Molverhältnis R säure- zu aminoterminierter DFS wurden Weichsegmente unterschiedlicher Länge eingestellt. Die Säureendgruppen in den Oligomeren wurden titriert. Die Weichsegmente wurden in Ethanol im Überschuss mit ethanolischer Kaliumhydroxidlösung versetzt. Der Überschuss wurde dann mit ethanolischer Salzsäurelösung rücktitriert. In Abb. 6.3 werden einige Titrationskurven für Weichsegmente unterschiedlicher Länge gezeigt. Die so gemessene Molmasse wird in Abb. 6.4 mit der Berechnung nach Gl. 5.4 verglichen.

Abb. 6.3:
Titrationskurven der
Weichsegmente

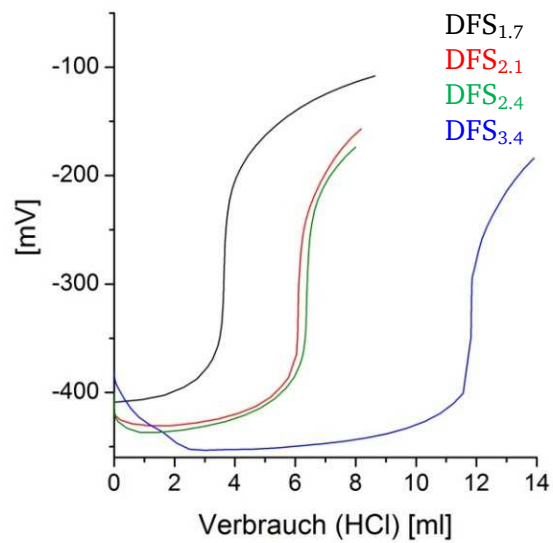
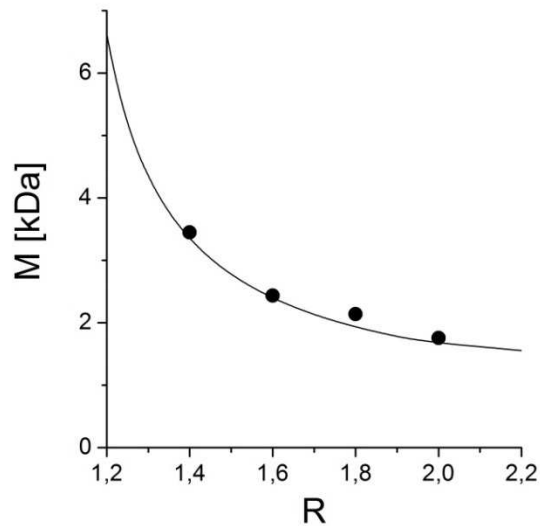


Abb. 6.4:
Vergleich der berechneten (Linie)
und der titrierten Molmassen (Punkte)
der Weichsegmente



Die IR-Spektren eines Weichsegments und zum Vergleich auch eines Hartsegments werden in Abb. 6.5 gezeigt.

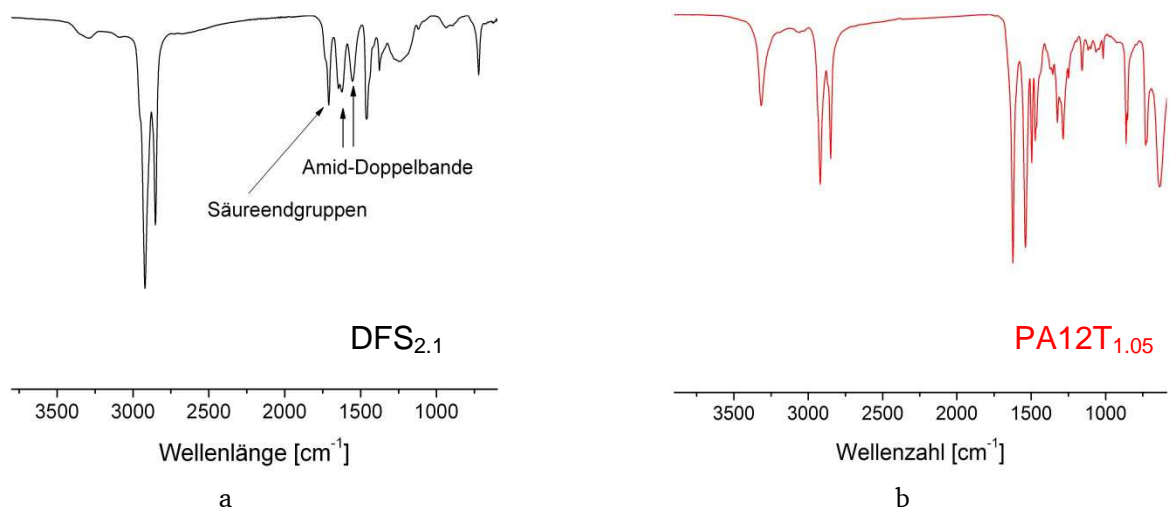


Abb. 6.5: IR-Spektren: (a) Weichsegment DFS_{2.1}, (b) Hartsegment PA12T_{1.05}

6.2 TPA durch Reaktivextrusion

Der Aufbau von TPA aus den Hart- und Weichsegmenten durch Reaktivextrusion ist in Abb. 6.6 dargestellt. Ein stöchiometrisches Gemisch beider Oligomeren in Form einer Paste wurde erzeugt. Es wurde dann bei 300 °C in den Extruder gefüttert. Der Extruder wurde nach 5 min auf 250 °C abgekühlt.

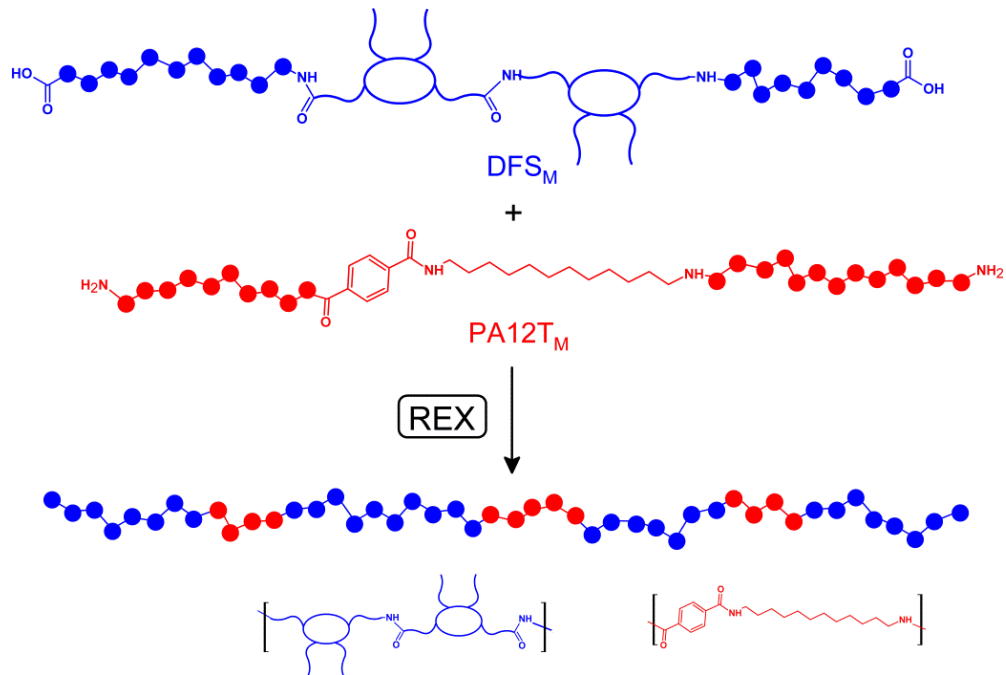
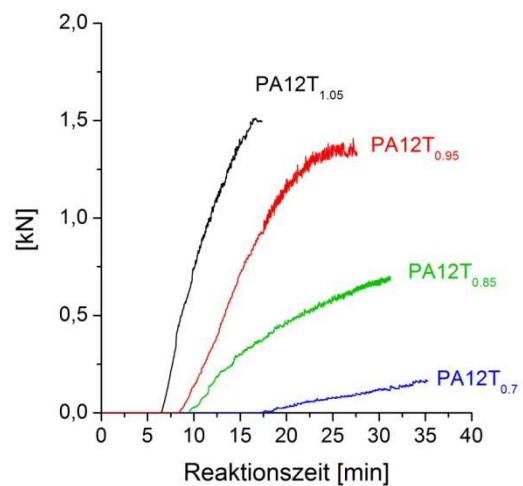


Abb. 6.6: Reaktivextrusion zur Herstellung von TPA

Das Drehmoment wurde aufgezeichnet. In Abb. 6.7 werden die Drehmomentkurven für den Aufbau mit PA12T_M und DFS_{2.1} gezeigt, wobei über M_n des verwendeten Hartsegments variiert wird.

Abb. 6.7: Drehmomentkurven der Extrusion mit DFS_{2.1} und verschiedenen PA12T_M bei der TPA-Synthese



Die Hartsegmente $PA12T_M$ reagierten mit den Weichsegmenten viel langsamer als mit der monomeren Dodecandisäure (Abb. 5.9). Offenbar sind die beiden Oligomeren nicht miteinander mischbar. Auch das Drehmoment erreicht in Abb. 6.7 viel niedrigere Werte als in Abb. 5.9. Für das Produkt mit $PA12T_{0.6}$ dem kürzesten Hartsegment konnte bei dieser Extrudertemperatur gar keine Drehmomentkurve aufgenommen werden. Eine Kraftzunahme zeigte sich erst bei erniedrigten Temperaturen. Insgesamt wurden Weichsegmente DFS_M mit vier verschiedenen Kettenlängen mit jeweils fünf verschieden langen Hartsegmenten $PA12T_M$ aufgebaut.

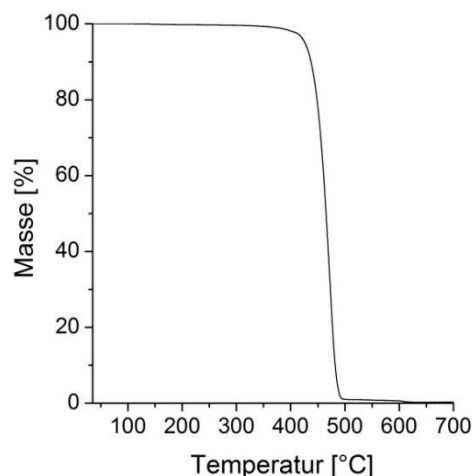
6.3 Charakterisierung der TPA

Die TPA-Produkte wurden umfassend analysiert.

6.3.1 Thermisches Verhalten

In Abb. 6.8 ist eine exemplarische TGA-Messung des Produktes $[PA12T_{0.7}-DFS_{1.7}]_{28}$ dargestellt. Der TPA zersetzt sich ab 400°C und eine Wasseraufnahme kann nicht beobachtet werden. Die DSC-Kurven in Abb. 6.9 charakterisieren das thermische Verhalten der TPA. Zu sehen ist ein Glasübergang und ein Schmelzpunkt. Der Glasübergang um -5°C wird durch das Weichsegment verursacht. Auch der Schmelzpunkt um 220°C bleibt immer recht ähnlich (Abb. 6.10).

Abb. 6.8: TGA-Kurve von $[PA12T_{0.7}-DFS_{1.7}]_{28}$



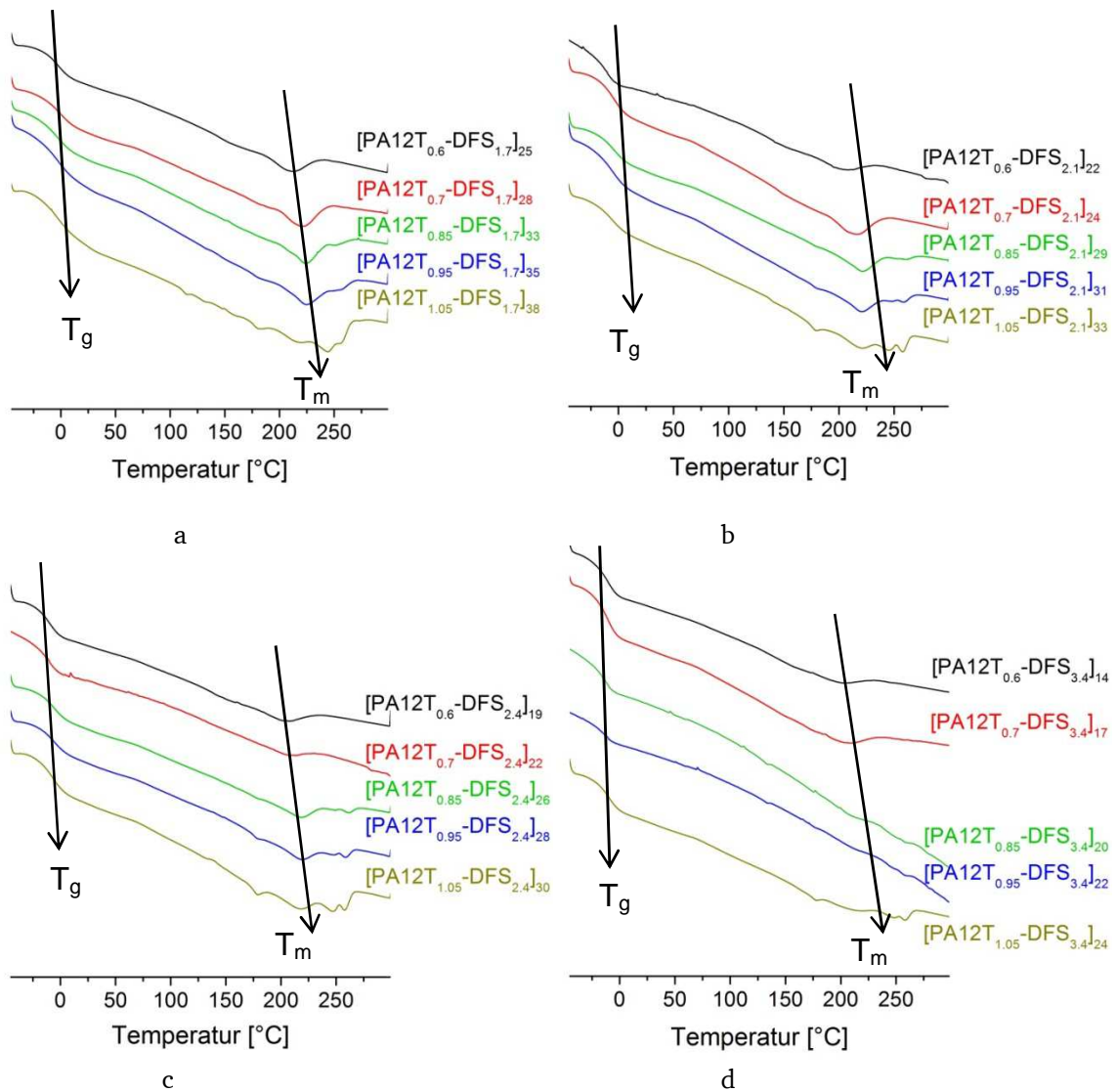
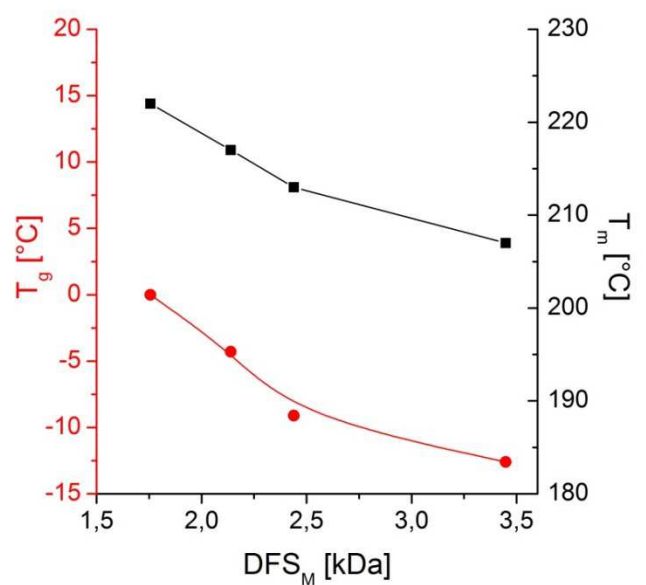


Abb. 6.9: DSC-Kurven von TPA mit den Weichsegmenten:
(a) DFS_{1,7}, (b) DFS_{2,1}, (c) DFS_{2,4}, (d) DFS_{3,4}, mit verschiedenen Hartsegmenten

Abb. 6.10: Glas-temperatur (rot) und Schmelzpunkt (schwarz) als Funktion der Weichsegmentlänge (Hartsegment: PA12T_{0,7})



6.3.2 Zugdehnungskurven

Die mechanischen Eigenschaften der TPA wurden zunächst mit klassischen Zugversuchen vermessen (Abb. 6.11). In der Abbildung sind jeweils die idealisierten Kettenarchitekturen der Produkte mit dem kürzesten und dem längsten Hartsegment dargestellt. Alle TPA stellen Elastomere mit hohen Reißdehnungen dar. Damit war es gelungen, echte TPA aus PET herzustellen. Wie Abb. 6.11 zeigt, konnte das Zugdehnungsverhalten in weiten Grenzen variiert werden. Die Produkte $[\text{PA12T}_M\text{-DFS}_M]_w$ mit den größten PA12T_M - und kleinsten DFS_M -Werten enthielten am meisten Hartsegment und ähnelten Thermoplasten. Im umgekehrten Fall dominierte das Weichsegment, so dass die Produkte als weiche Elastomere anfielen.

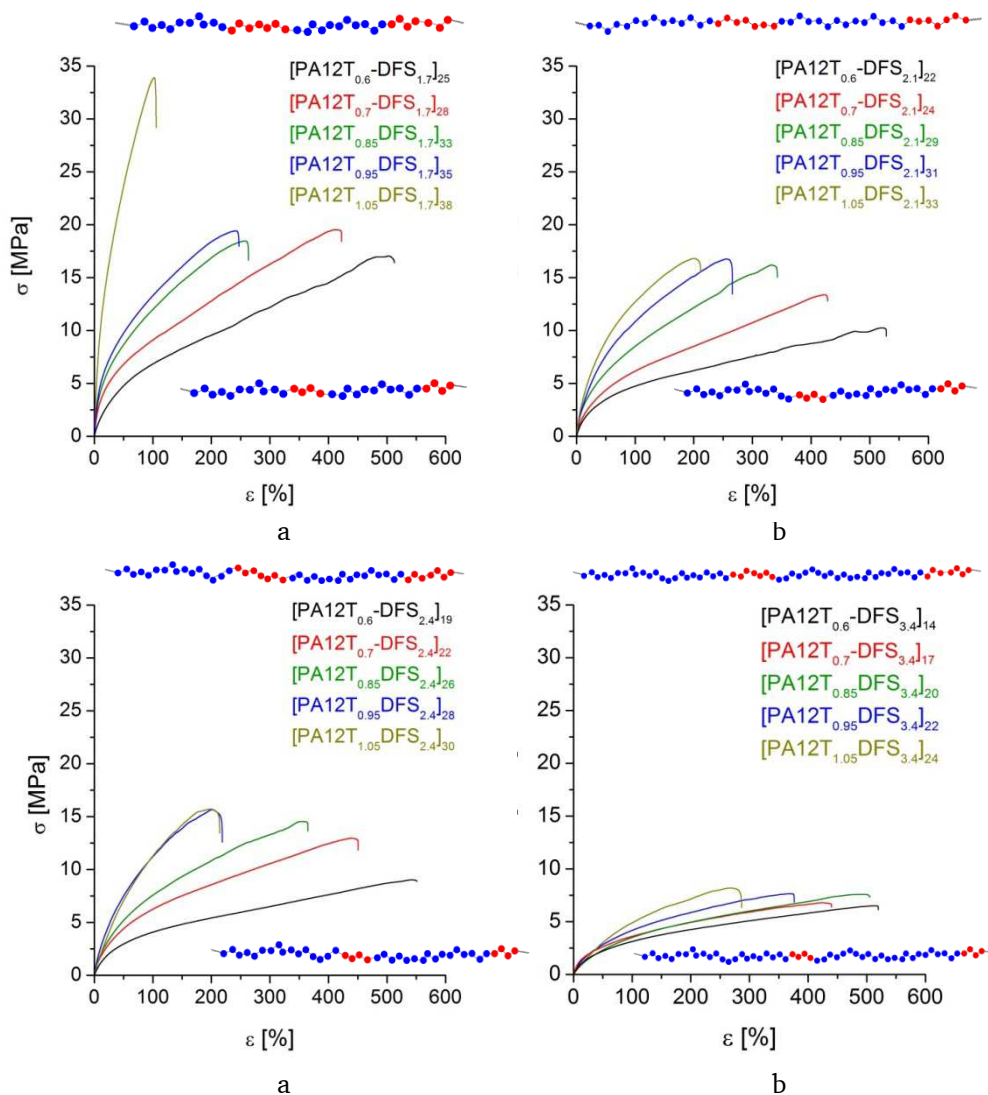


Abb. 6.11: Zugdehnungskurven der TPA, sortiert nach Weichsegmentlänge mit Schemata der Kettenarchitekturen der TPA mit dem längsten und kürzesten Hartsegment (rot)

In Abb. 6.12 werden Zugdehnungskurven für Produkte mit verschiedenen langen Weichsegmenten gezeigt. Die Kurven beweisen, dass bei Verlängerung des Weichsegments die Härte abnimmt. Die Reißdehnung bleibt hingegen nahezu konstant. Daher stellt das Produkt $[\text{PA12T}_{0.6}\text{-DFS}_{1.7}]_{25}$ aus den kürzesten Hart- und Weichsegmenten den besten Kompromiss aus Dehnbarkeit und Härte dar. Bei gleicher Reißdehnung steigt die Bruchspannung um nahezu 10 MPa gegenüber den Produkten mit längeren Weichsegmenten.

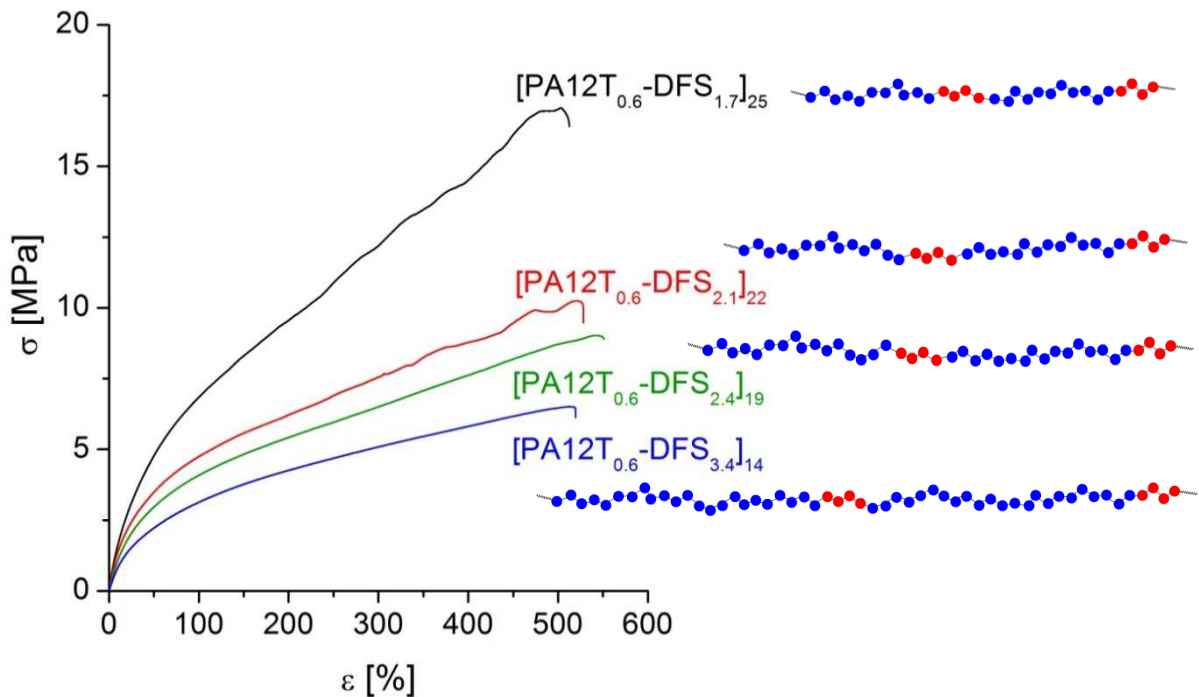
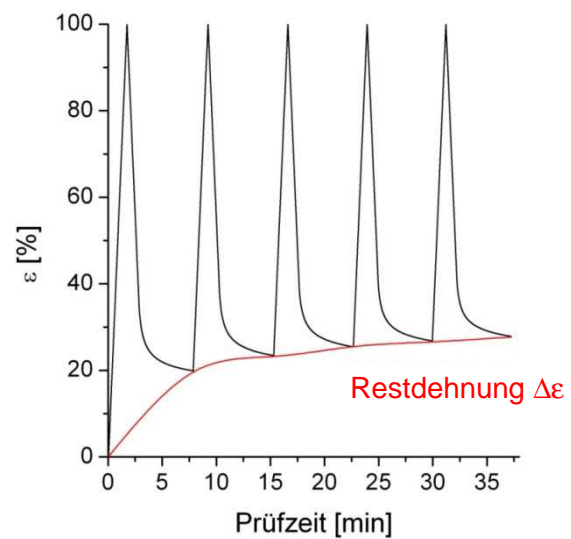


Abb. 6.12: Einfluss der Weichsegmentlänge DFS_M auf die TPA bei konstanter Hartsegmentlänge (PA12T-589) mit den jeweiligen Kettenarchitekturen (in den Schemata: rot Hart-, blau Weichsegment. 1 Punkt = 150 Da)

6.3.3 Zyklische Messungen

Das elastische Verhalten der Copolymerprodukte wurde auch mit zyklischen Versuchen erforscht, um Hystereseeffekte aufzuspüren. Der Prüfstab wurde mit einer konstanten Dehnrate von 5 mm/min auf 100 % gedehnt. Dann wurde er mit der gleichen Rate wieder entspannt. Der Prüfstab wird nach diesem Zyklus 5 min spannungsfrei gehalten, worauf ein neuer Zyklus gestartet wird. Dies wird fünfmal wiederholt.

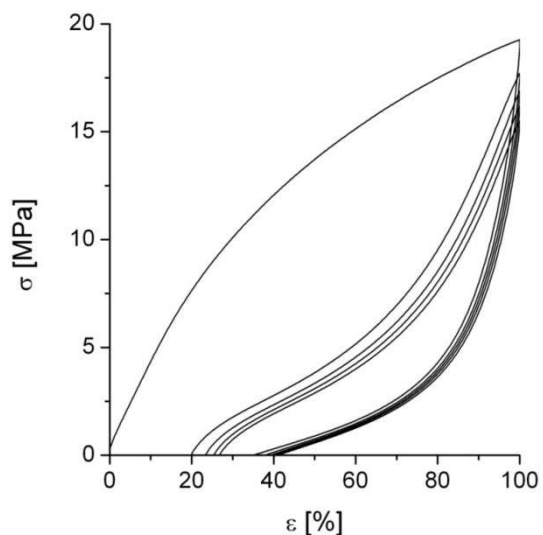
Abb. 6.13: Verlauf der Dehnung bei fünf Hysteresezyklen mit dem Produkt [PA12T_{1.05}-DFS_{2.1}]₃₃



In Abb. 6.13 wird der Verlauf der Dehnung gezeigt. Diese steigt in jedem Zyklus erst erzwungenermaßen linear an, sinkt dann aber beim Entspannen nicht wieder linear auf den Ursprung zurück. Es bleibt nach vollständigem Entspannen vielmehr eine permanente Restdehnung, im ersten Zyklus in Abb. 6.13 $\epsilon_{\infty} = 20\%$. Dies zeigt nicht ideale Elastizität an.

In Abb. 6.14 sind alle Zugdehnungskurven des Dehnprotokolls aus Abb. 6.13 versammelt. Man sieht stark ausgeprägte Hystereseschleifen: Der Prüfstab zieht sich unter viel schwächerer Spannung wieder zurück als beim Dehnen. Die Fläche zwischen der Spannungs- und Entspannungskurven entspricht einer Verlustwärme. Offensichtlich wird ein großer Teil der Spannung beim Dehnen nicht konserviert, sondern dissipiert. Folglich hat die Dehnung die molekulare Struktur der Probe irreversibel geschädigt. Dies ist bei TPE bekannt, die nie die perfekte Elastizität von Gummi erreichen.

Abb. 6.14: Fünf Hysterese-Zyklen von [PA12T_{1.05}-DFS_{2.1}]₃₃



Die Hystereseeffekte nehmen bei den weicheren Proben ab, weil sie weniger Spannung ausgesetzt werden (Abb. 6.15 und Abb. 6.16)

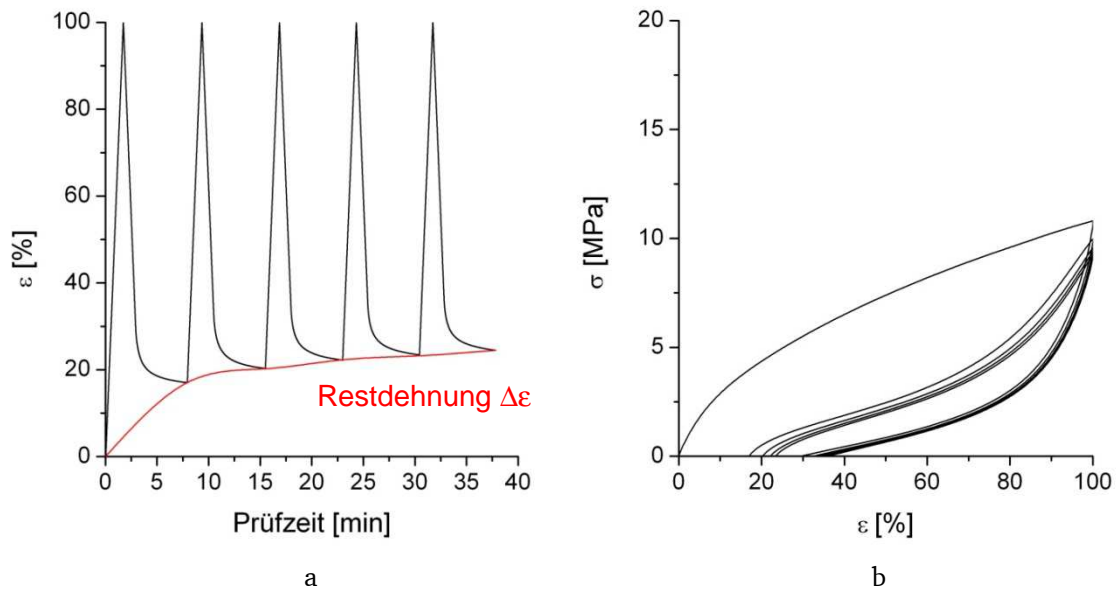


Abb. 6.15: Zugdehnungszyklen mit [PA12T_{0.85}-DFS_{2.1}]₂₉:
(a) Dehnprotokoll, (b) Zugdehnungskurven

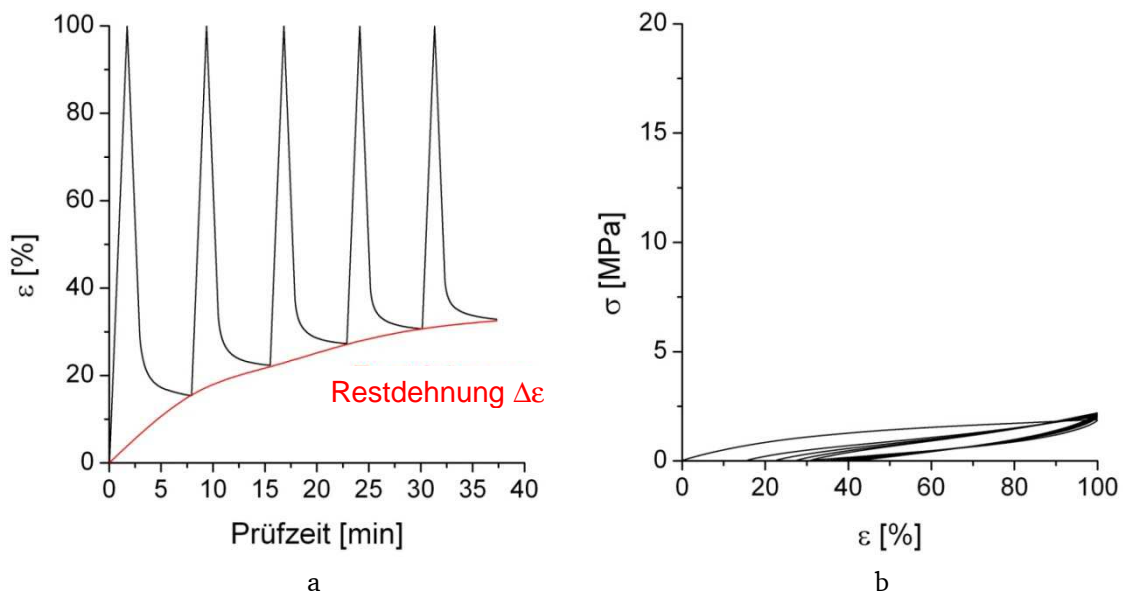


Abb. 6.16: Zugdehnungszyklen mit [PA12T_{0.6}-DFS_{2.1}]₂₂:
(a) Dehnprotokoll, (b) Zugdehnungskurven

Auch Sequenzen schneller Zyklen mit zunehmender Enddehnung wurden aufgenommen. Mit einer hohen Dehnrates von 50 mm/min wurde der Prüfstab erst auf 1 % gedehnt und wieder entlastet. Die Dehnung wurde sodann bei jedem weiteren Zyklus um 1 % erhöht, bis 100 %

Maximaldehnung erreicht waren. Zwischen der Entlastungs- und der Belastungsphase wurde keine Haltephase geschaltet.

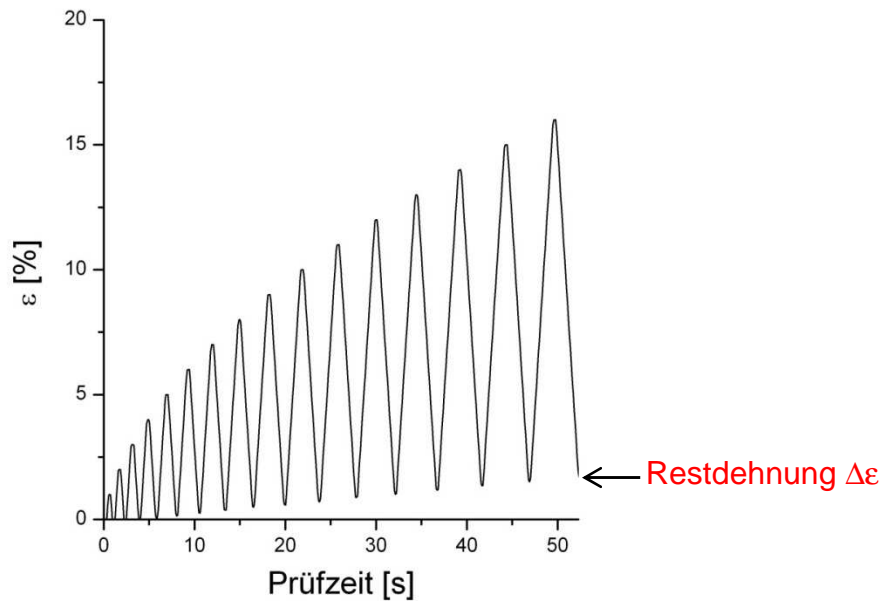
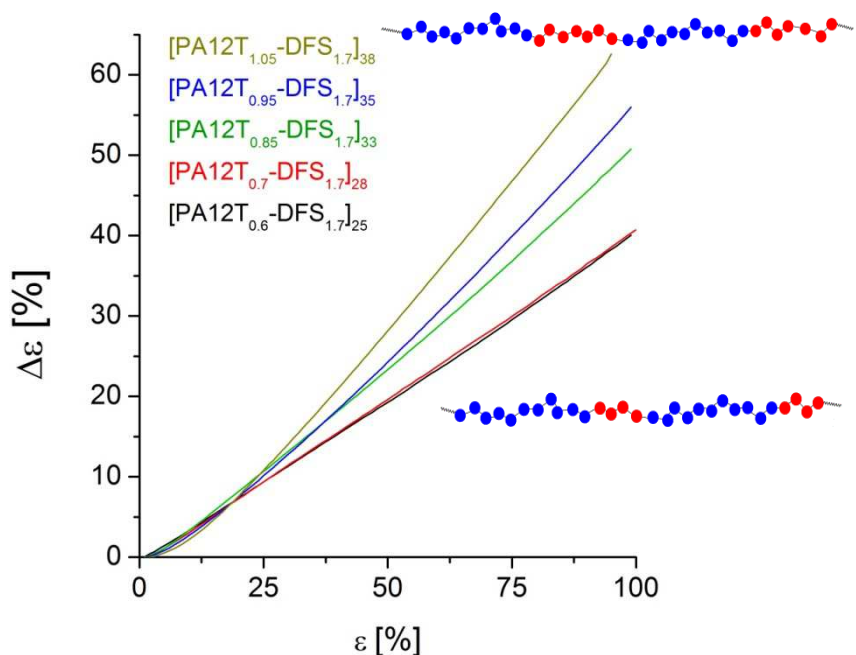


Abb. 6.17: Dehnprotokoll von Zyklen bei zunehmender Enddehnung

In Abb. 6.17 ist das Dehnprotokoll für die ersten Zyklen aufgezeichnet. Die Restdehnung $\Delta \varepsilon$ ist dann noch gering. Wenn aber die vollen 100 % Dehnung erreicht werden, ist sie sehr erheblich, wie Abb. 6.18 demonstriert. Je länger die Hartsegmente sind, desto größer fällt sie aus. Diese Copolymerprodukte nähern sich, weil sie einen höheren Hartsegmentanteil besitzen, dem Verhalten von Thermoplasten. Bei diesen ist die Restdehnung immer so groß, dass sie beinahe der vorgegebenen Maximaldehnung entspricht.

Abb. 6.18: Restdehnung als Funktion der Dehnung der Produkte
 $[\text{PA12T}_M\text{-DFS}_{1.7}]_w$;
 die dargestellten Ketten-schemata beziehen sich auf die TPA mit den kürzesten und den längsten Hart-segmentblöcken (rot)



Entsprechende Kurven der Restdehnung $\Delta\varepsilon$ sowie die dazugehörigen Kettenarchitekturen des TPA mit dem längsten und dem kürzesten Hartsegmentblock werden in Abb. 6.19 für andere Produkte gezeigt

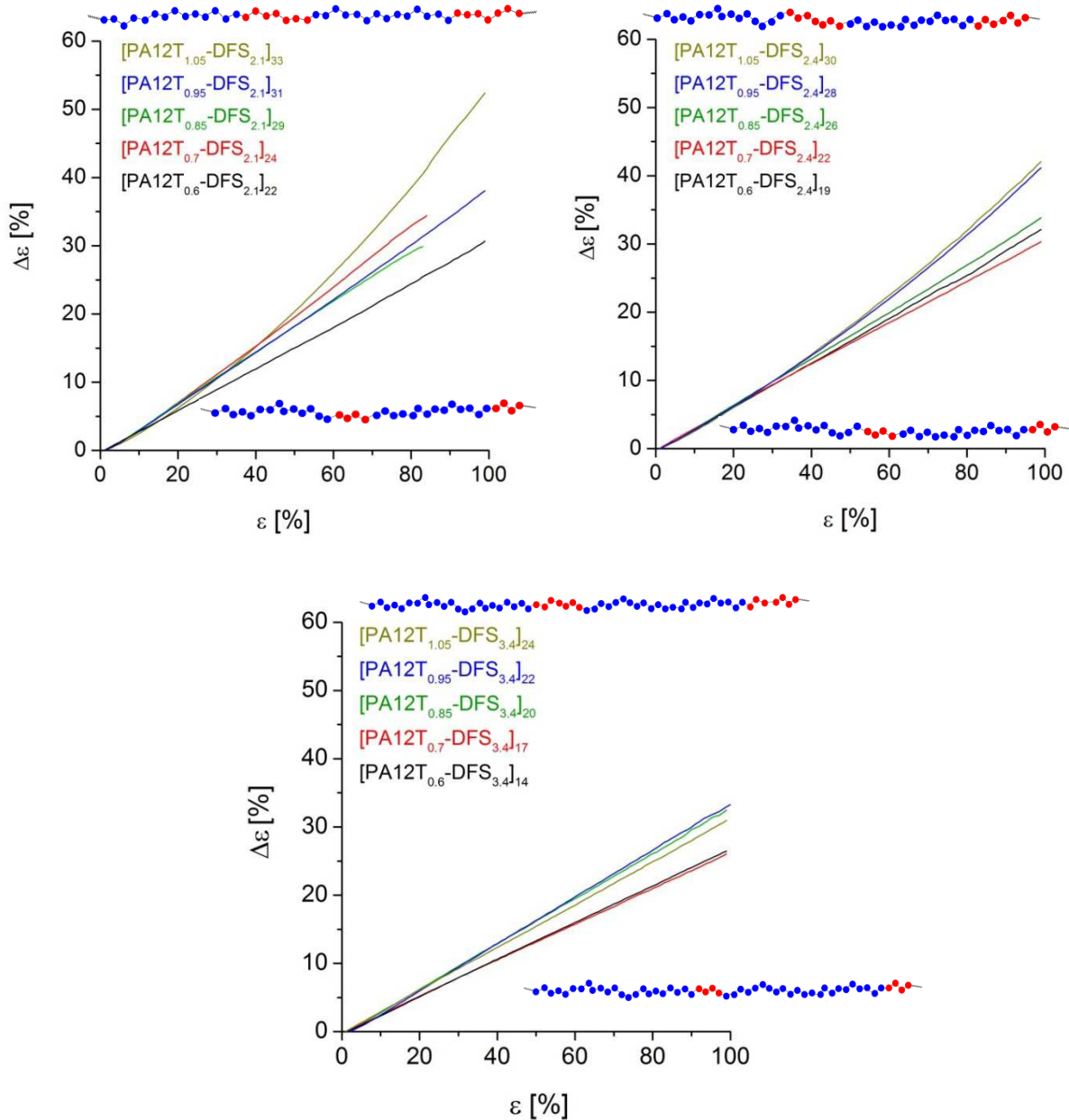


Abb. 6.19: Restdehnung $\Delta\varepsilon$ als Funktion der Dehnung ε von verschiedenen Produkten [PA12T_M-DFS_M]_w

Das Fazit aus diesen zyklischen Messungen ist, dass man sich das Ziel hoher Festigkeit der Produkte bei zugleich genügender Zähigkeit nur um den Preis erkaufen kann, dass die Elastizität, wie die großen Restdehnungen beweisen, dann nur ungenügend ausgeprägt ist.

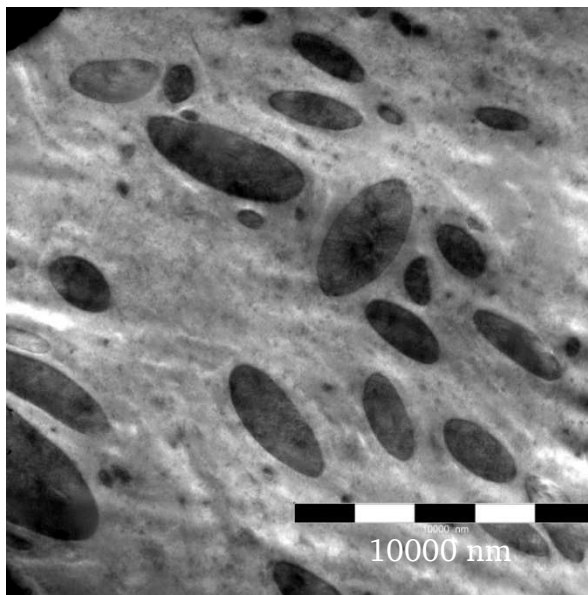
Damit verhielten sich die TPA typisch für die ganze Klasse der TPE. Der Traum, TPA zu erzeugen, die zugleich hochfest und hochelastisch sind, erfüllte sich nicht

6.3.4 Elektronenmikroskopie

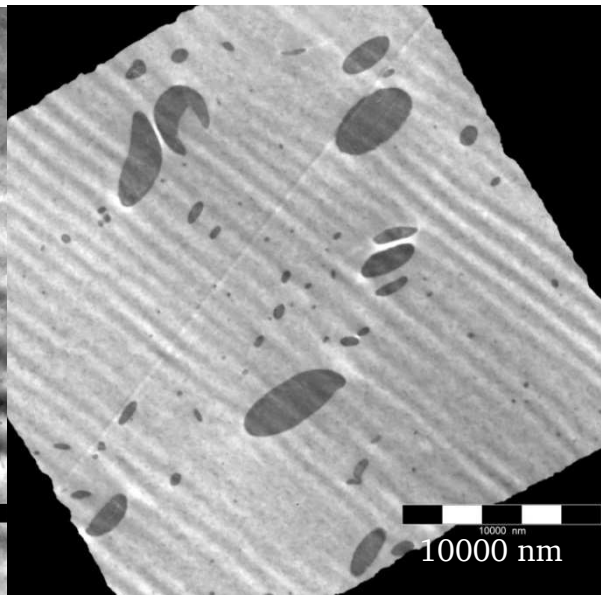
Die TEM-Analyse brachte zutage, dass viele TPA-Produkte nicht homogen, sondern zweiphasig anfielen. Drei der Aufnahmen von $[\text{PA12T}_M\text{-DFS}_{2.1}]_w$ in Abb. 6.20 zeigen dunkle, zweifellos hartsegmentreiche PPA-Domänen in einer hellen Matrix, die weichsegmentreich sein muss. Die Vergrößerung in Abb. 6.21 lässt eine unruhige Innenstruktur der Domänen erkennen, die von kristallinen Polyamiden bekannt ist.

Nur das Produkt $[\text{PA12T}_{0.7}\text{-DFS}_{2.1}]_{24}$ mit besonders kurzen Hartsegmenten ist homogen. Wie Abb. 6.22 zeigt, weist sie eine extrem feine Nanostruktur auf, die auf Multiblockcopolymere hinweist. Alle TPA aus Hartsegmenten mit $M_n \leq 0.7 \text{ kDa}$ zeigten diese Struktur, die dem des Ziels entspricht. Diese Produkte waren auch transparent. Bei Löseversuchen stellte sich heraus, dass sich nur diese homogenen Produkte ganz auflösen ließen, und zwar nur in heißem 1,3,5-Trichlorbenzol (TCB).

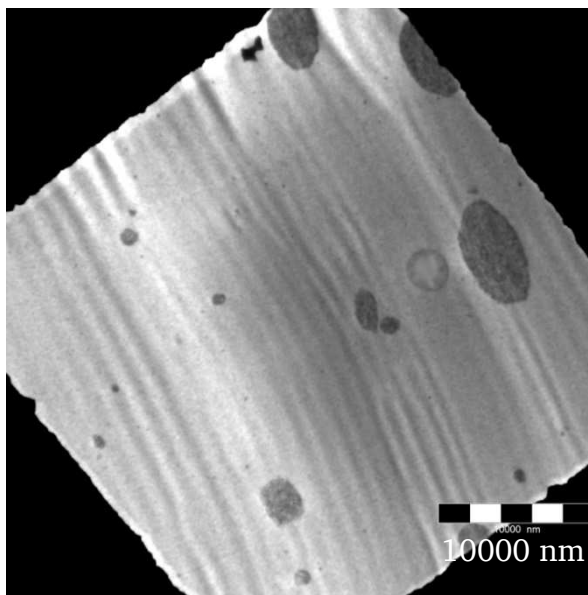
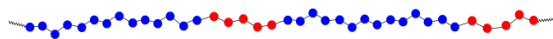
Die TPA aus Hartsegmenten $\text{PA12T}_M \geq 0.85 \text{ kDa}$ wurden vom heißen TCB nur angequollen. Beim Trocknen der überstehenden Lösung erwies sich aber, dass ein Anteil doch extrahiert wurde. Die Frage stellte sich, welche Komponente extrahiert wurde. Mikrotomschnitte von $[\text{PA12T}_{0.95}\text{-DFS}_{2.1}]_{31}$, 100 μm dick, wurden angefertigt, die 3 h bei 150 °C mit heißem TCB extrahiert wurden. Dann wurden die Schnitte mit Aceton gewaschen, um das TCB zu entfernen, und dann im Vakuum getrocknet. In Abb. 6.23 sieht man die Struktur vor und nach der Extraktion (REM-Aufnahmen). Offensichtlich hatte eine Matrixumkehr stattgefunden: Die Struktur in Abb. 6.23b hat keine Weichsegment-, sondern eine Hartsegmentmatrix. In der unteren Abbildung sind deutlich die auch im TEM beobachteten Hartsegmentdomänen zu erkennen. Somit wurde die weichsegmentreiche Komponente bei der Extraktion herausgelöst.



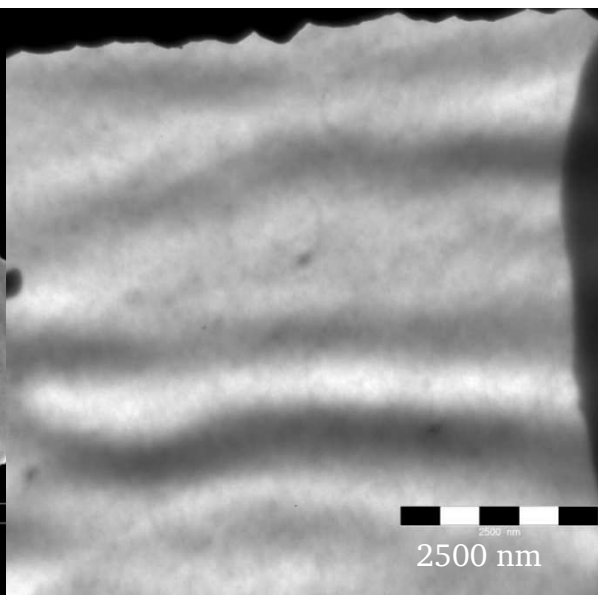
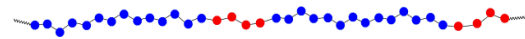
[PA12T_{1.05}-DFS_{2.1}]₃₃



[PA12T_{0.95}-DFS_{2.1}]₃₁



[PA12T_{0.85}-DFS_{2.1}]₂₉



[PA12T_{0.7}-DFS_{2.1}]₂₄

Abb. 6.20: TEM-Aufnahmen der TPA mit DFS_{2.1} und schematische Darstellung der jeweiligen Kettenarchitektur (DFS_M blau, PA12T rot, 1 Punkt \equiv 150 Da)

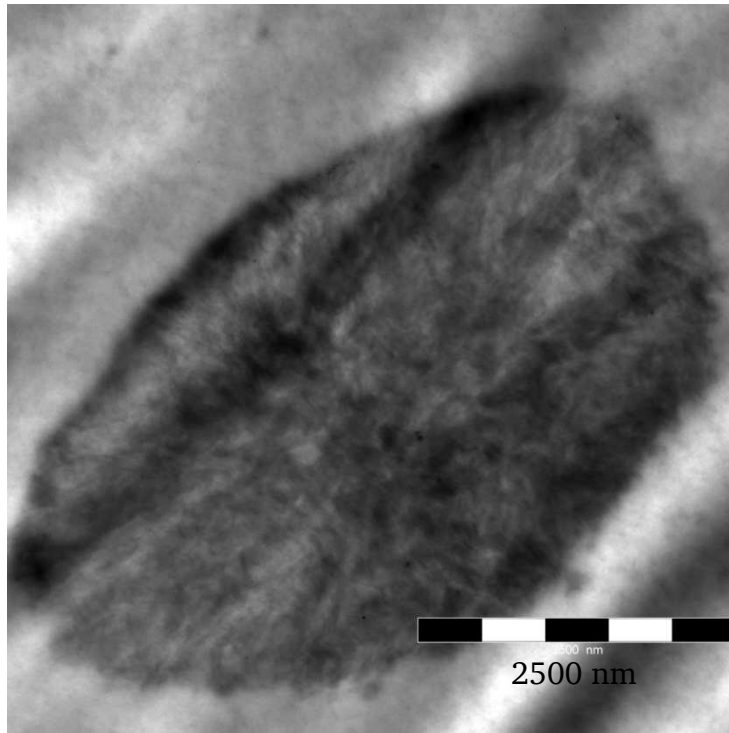


Abb. 6.21: Vergrößerung einer Domäne in $[\text{PA12T}_{0.85}\text{-DFS}_{2.1}]_{29}$

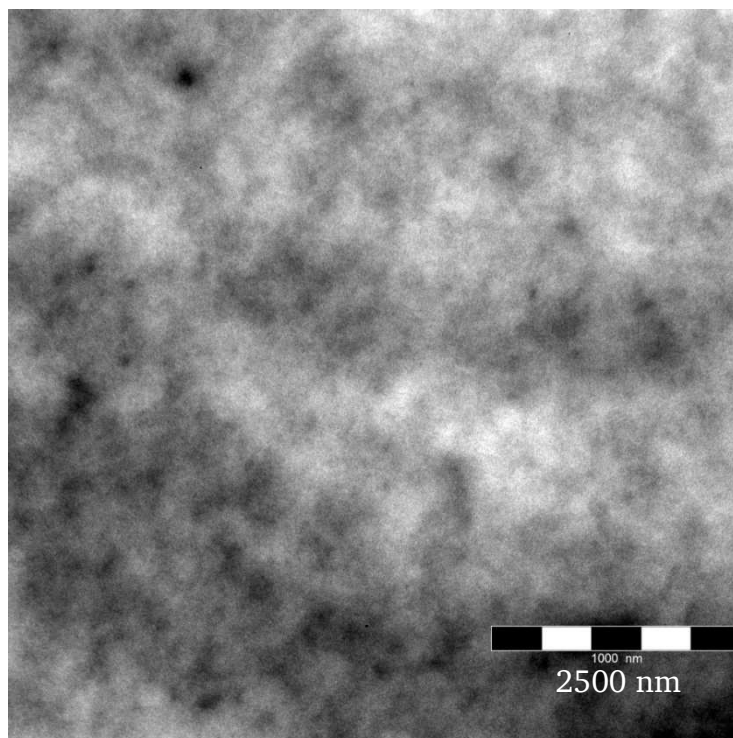
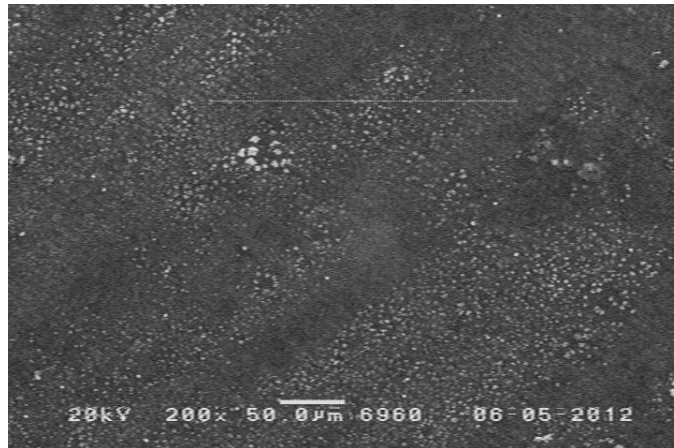


Abb. 6.22: Vergrößerung der Struktur von $[\text{PA12T}_{0.7}\text{-DFS}_{2.1}]_{24}$

a



b

Abb. 6.23: Struktur des Produkts $[\text{PA12T}_{0.85}\text{-DFS}_{2.1}]_{29}$

Um zu untersuchen wie groß der lösliche Anteil eines TPA ist, wurde eine Probe von $[\text{PA12T}_{1.05}\text{-DFS}_{2.1}]_{33}$ zerkleinert und bei 150°C für 8 h in TCB extrahiert. Der unlösliche Anteil der Probe wurde abfiltriert, in Aceton gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Der in TCB lösliche Anteil wurde in Methanol ausgefällt, mehrmals mit Aceton gewaschen und über einer Glasfritte abfiltriert. Die gravimetrische Analyse ergab, dass 77 Gew% der Probe unlöslich sind. Die in Abb. 6.23 durch Extraktion erreichte Matrixumkehr legt den Schluss nahe, dass es sich bei der Herausgelösten Phase um weichsegmentreiche Phasen der TPA oder sogar um nicht reagiertes Weichsegment handelte. Um diese Vermutung zu stützen, wurden die lösliche und die unlösliche Phase genauer analysiert. Die Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

6.3.5 Analyse der Phasen

Weitere Analysen bestätigten das Vorliegen zweier Komponenten in den Produkten. Bei den nicht völlig auslösbaren Produkten wurde sowohl der unlösliche als auch der lösliche Anteil untersucht.

Die löslichen Anteile wurden mit Hochtemperatur-GPC charakterisiert. In Abb. 6.24 werden GPC-Kurven der Produkte $[\text{PA12T}_M\text{-DFS}_{1.7}]_w$ gezeigt. Zu beachten ist, dass die Molmassenachse nicht für Polyamide geeicht ist, so dass man keine absoluten Molmassen ablesen kann. Die Molmassen sind aber durchweg zweifellos gering. Zudem sind die Kurven eindeutig bimodal. Sie zeigen einen höheren, breiten Peak des Produkts selbst und eine niedermolekulare Schulter, die dem unreaktierten Weichsegment zuzuordnen ist.

Leider ist diese Analyse verfälschend, weil entsprechende GPC-Messungen mit dem unlöslichen Anteil unmöglich waren. Nur das Produkt $[\text{PA12T}_{0.6}\text{-DFS}_{1.7}]_{25}$ war homogen. Wie Abb. 6.24 beweist, liegt bei ihm der Hauptpeak des Produkts am höchsten. Zu vermuten war, dass der unlösliche Anteil der anderen Produkte noch höhermolekular war.

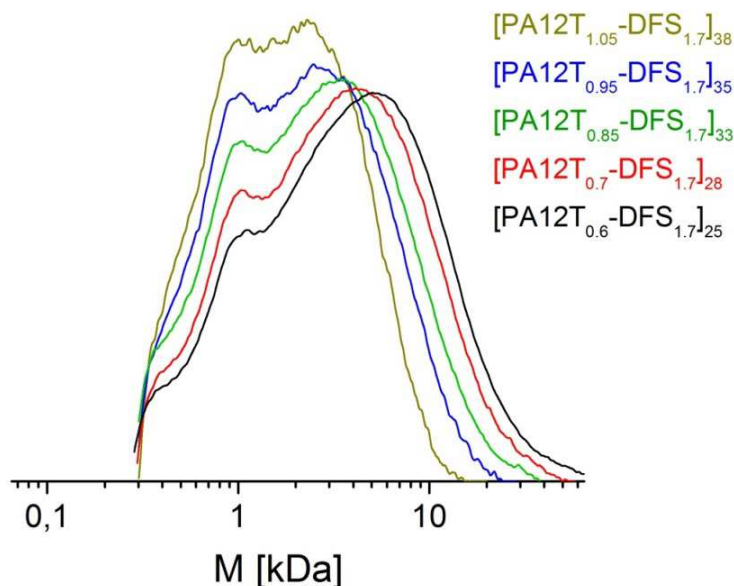


Abb. 6.24: GPC-Kurven der löslichen TPA-Bestandteile

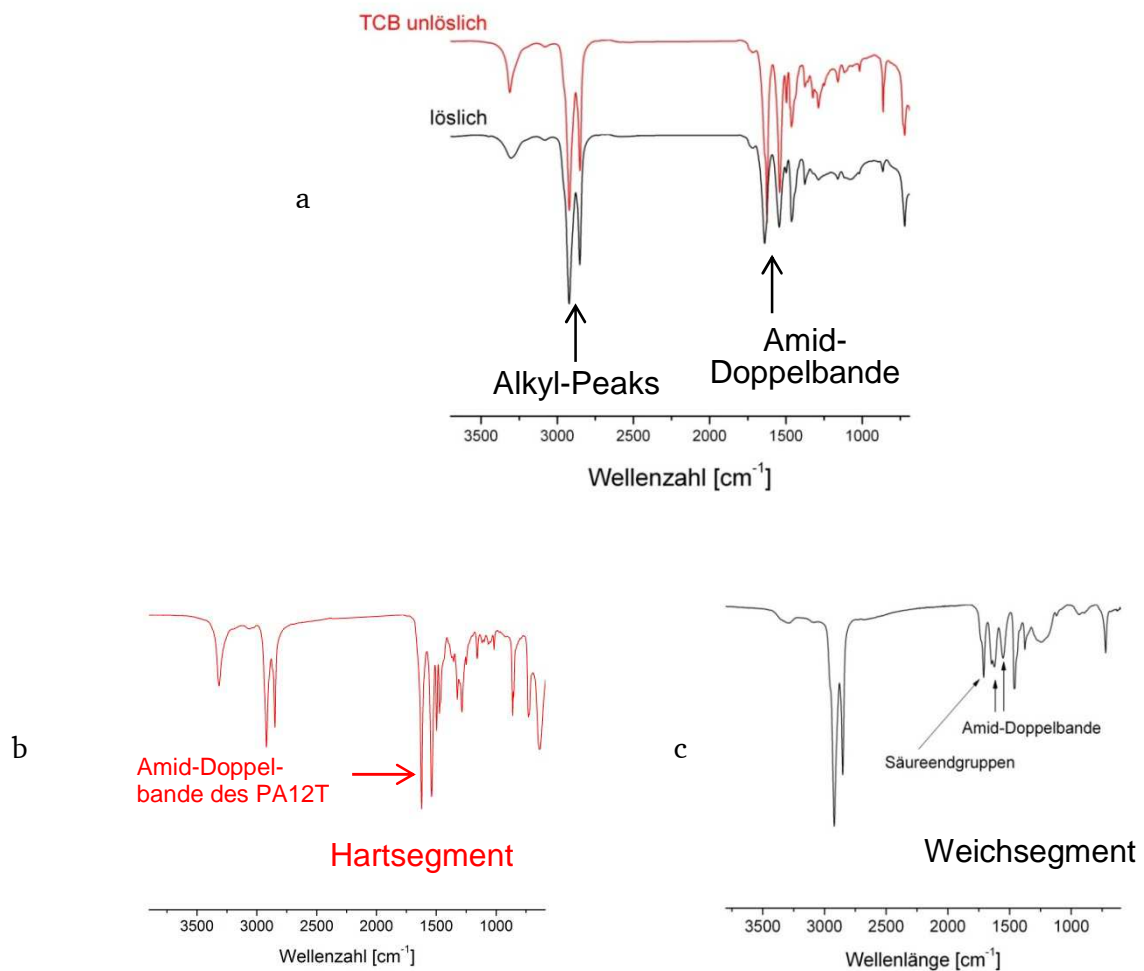


Abb. 6.25: IR-Spektren: (a) [PA12T_{0.8}-DFS2.1]₂₉, (b) Hart-, (c) Weichsegment

Mit der IR-Spektroskopie konnten die löslichen und unlöslichen Fraktionen vermessen werden. Die Spektren in Abb. 6.25a sind eindeutig: Am Muster der Peaks um 1600 cm^{-1} und am Intensitätsverhältnis dieser Peaks mit den Alkylpeaks um 2800 cm^{-1} ist ablesbar, dass die unlösliche Fraktion viel Hart- (Abb. 6.25b) und die lösliche viel Weichsegment (Abb. 6.25c) enthält.

Dem entsprechen die thermischen Übergänge. Die DSC-Kurven in Abb. 6.26 zeigen einen deutlicheren Schmelzpeak bei der unlöslichen und einen ausgeprägteren Glasübergang bei der löslichen Fraktion.

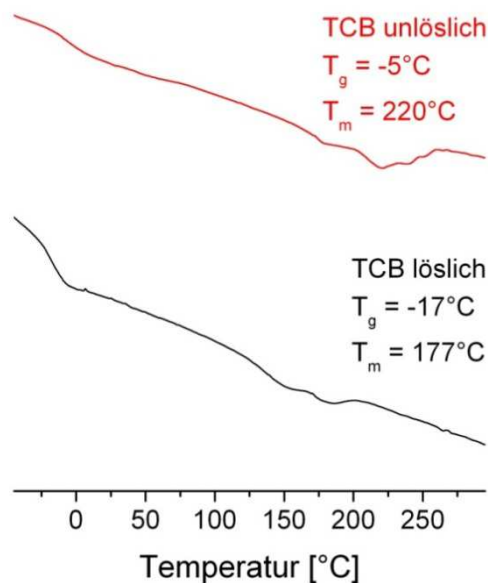


Abb. 6.26: DSC-Kurven der löslichen und unlöslichen TPA-Fractionen ([PA12T_{0,85}-DFS_{2,1}]₂₉)

Das Auftreten zweier so verschiedener Komponenten in den Produkten ist zweifellos eine Folge der Inkompatibilität der beiden Oligomer-Edukte. Der vermutliche Phasenzustand während der Reaktion ist in Abb. 6.27 dargestellt. Das Hartsegment ist anfangs in der Schmelze fein dispergiert im Weichsegment. Die Reaktion zwischen beiden kann somit nur an den Phasengrenzen stattfinden. Folglich bilden sich als erstes Blockcopolymerketten in den Grenzflächen, die wie Tenside die Grenzflächen besetzen. Die Grenzflächen werden dadurch aber blockiert, so dass sich die weitere Reaktion zu Blockcopolymerketten verzögert. So kommen die langen Reaktionszeiten im Extruder (Abb. 6.7) zustande. Nur langsam wandern die ersten Blockketten aus der Grenzfläche in die Matrix ab. In diesem Zeittakt können sich weitere Blockketten bilden und allmählich die Matrix ganz umwandeln. Am Ende bleiben Domänen des unreaktierten Hartsegments übrig und die Matrix enthält neben den Blockketten des Produkts entsprechend viel unreaktiertes Weichsegment. Die bei der Reaktion entstandenen Blockcopolymere wirken im fertigen TPA wie Phasenvermittler und gewährleisten so die guten mechanischen Eigenschaften. Der Mechanismus in Abb. 6.27 wurde in Vorarbeiten im DKI schon bei Pfropfcopolymeren aus PA12 und maleiniertem Butylacrylat im Extruder durch REX bewiesen^{128,135}.

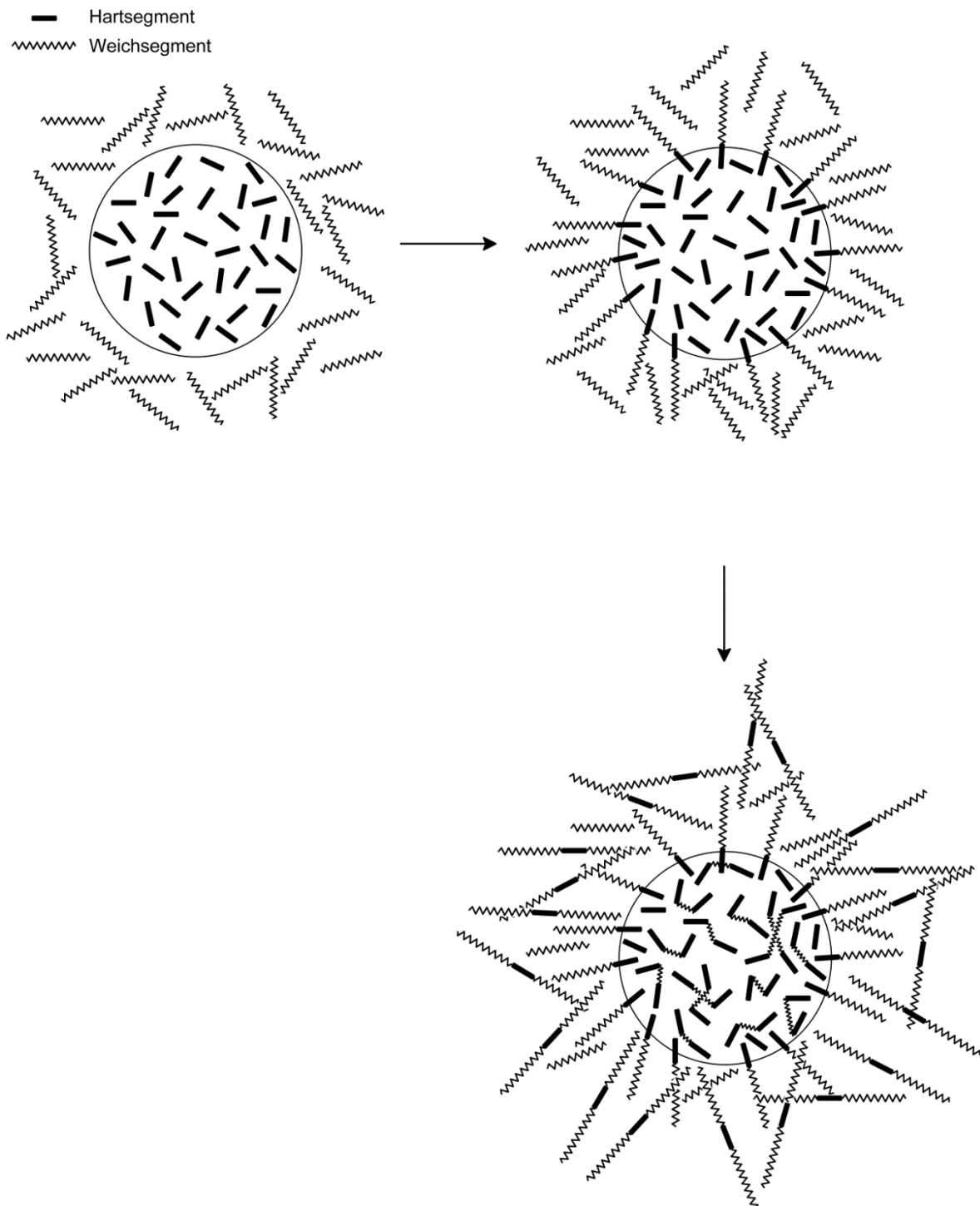


Abb. 6.27: Mechanismus der Reaktivextrusion bei der TPA-Synthese

Es lässt sich feststellen, dass die Produkte aus der Aminolyse des PET erfolgreich gemäß *Prinzip I* zu TPA aufgebaut werden konnten. Die hergestellten TPA zeichnen sich aufgrund der hydrophobisierenden Wirkung der eingesetzten DFS-Weichsegmente durch eine äußerst geringe Wasseraufnahme aus. Die mechanischen Untersuchungen zeigten, dass TPA

aufgebaut aus dem kürzesten Weichsegment die besten Eigenschaften besitzen. Wegen der heterogenen Nanomorphologie der TPA warten sie mit guten mechanischen Eigenschaften auf. Mit einem Schmelzpunkt von 250°C sind die TPA leider nicht so hochschmelzend wie gewünscht. Der Schmelzpunkt könnte jedoch durch die Verwendung von PA6T-Oligomeren deutlich gesteigert werden, was den Einsatzbereich der TPA vergrößern würde und so auch den Einsatz bei erhöhten Temperaturen ermöglichte.

6.4 Fazit

In Kap. 5 und Kap. 6 wurden Copolymerketten vorgestellt, die aus PA12T und DFS-Monomere oder -Oligomeren bestanden. Die unterschieden sich vor allem in der Länge der DFS-Sequenzen. Wurden Monomere eingebaut (Kap. 5), enthielten die Produkte $[\text{PA12T}_M\text{-DFS}]_w$ relativ wenig DFS, so dass der PA12T-Anteil w recht hoch lag. Wurden Oligomere eingebaut (Kap.6), lag deren Anteil höher entsprechend geringeren PA12T-Anteilen w . In Abb. 6.28 werden die Zugfestigkeit und Reißdehnung all dieser Produkte miteinander verglichen, über der Abszisse des PA12T-Anteils w . Dieser Parameter w scheint für die Eigenschaften am wichtigsten zu sein. Die Zugfestigung sinkt stetig mit sinkendem w und zugleich steigt die Reißdehnung. Im Detail gibt es aber Unterschiede: Die Kurvenzüge für Produkte mit dem DFS-Monomer und mit einem kurzen und einem langen DFS-Oligomer schließen nicht nahtlos aneinander an. Darin äußert sich die Blockarchitektur der Copolymeren dieses Kapitels, die für Nanophasenstrukturen sorgt.

a

b

Abb. 6.28: Vergleich der (a) Zugfestigkeit und (b) Reißdehnung von Copolymeren aus PA12T und DFS: schwarz Monomer, rot kurzes Oligomer, blau langes Oligomer des DFS

7 TPEE aus PET

In Abb. 3.1 wurde schon dargestellt, dass PET mit Diaminen nur nach dem *Prinzip I* des Abbaus/Wiederaufbaus in CoPPA und TPA umgewandelt werden kann. Die Nebenreaktion in Abb. 2.4 verbietet die Aminolyse nach dem *Prinzip II* des direkten Umbaus. Danach richteten sich die Arbeiten in Kap. 5 und Kap.6. In Abb. 3.1 wurde auch schon angekündigt, dass PET mit Diolen aber sehr wohl nach dem *Prinzip II* direkt umgebaut werden kann. Diese Strategie wird in diesem Kapitel diskutiert. Gemäß Abb. 7.1 wurden PET-Ketten mit oligomeren Diolen als Weichsegmente in einem einstufigen Prozess der Umesterung in Multiblockcopolyester, nach Abb. 1.20 also in TPEE, umgewandelt.

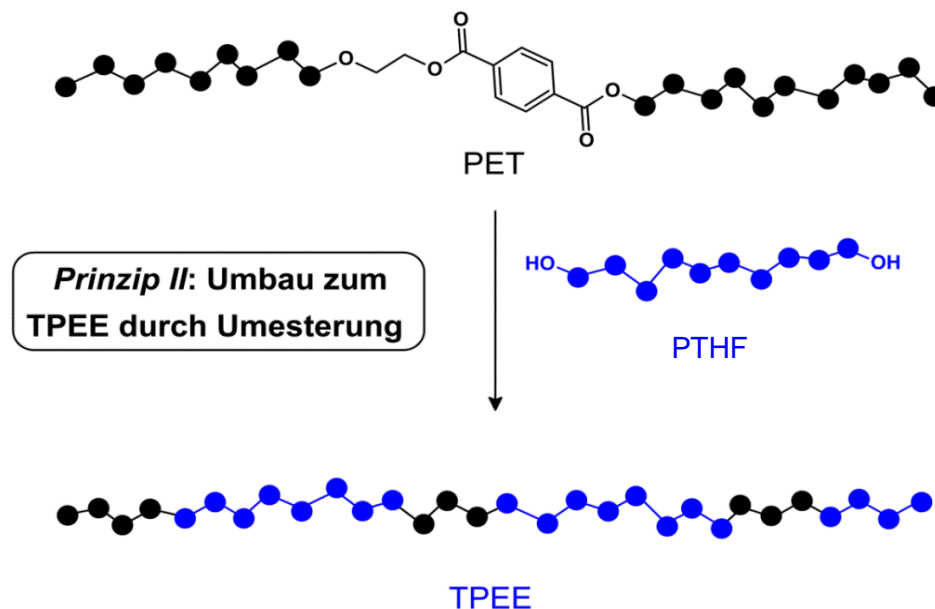


Abb. 7.1: TPEE aus PET: Einbau eines Weichsegments durch Umesterung

Als Weichsegmente wurden das in der Industrie vielfältig eingesetzte PTHF₂ und Oligomere aus DFSEO_M verwendet. TPEE-Produkte werden im Folgenden als [PET_M-PTHF₂]_w und [PET_M-DFSEO_M]_w bezeichnet. Mit *w* wird der Massenanteil an PET im Copolymer angegeben, der im Eduktgemisch vorgegeben wird. Auch die Molmasse *M*_{soft} des Weichsegments ist vorgegeben und die des PET-Hartsegments errechnet sich aus:

$$M_{hard} = M_{soft} \frac{w}{1-w} \quad 7.1$$

7.1 TPEE durch Umesterung mit PTHF

Der Umbau von PET mit PTHF zum TPEE ist in Abb. 7.2 formuliert. Die Edukte PET und PTHF₂ wurden im Verhältnis w:(1-w) vorgegeben. Die Reaktion wurde in der Schmelze im Reaktor durchgeführt. Die Temperatur wurde wie bei der industriellen PET-Synthese selbst auf 270 °C eingestellt. Frische PET-Granalien, PTHF₂ und ein Katalysator aus Sb₂O₃ und Tetraisopropylorthotitanat TPOT wurden zunächst aufgeschmolzen und unter Normaldruck für 30 min verrührt, bis eine etwas trübe, dünnflüssige Schmelze entstand. Die Schmelze wurde dann bei gleicher Temperatur unter ein Vakuum von < 0.1 bar gesetzt, um das Ethylenglykol aus der Schmelze zu entfernen. Die stetig zäher werdende Schmelze wurde für weitere 6 h im Vakuum weiter gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr erkennbar war. In Abb. 7.3 wird der Ablauf illustriert. Als Produkte wurden nach dem Abkühlen stets weiche Elastomere erhalten.

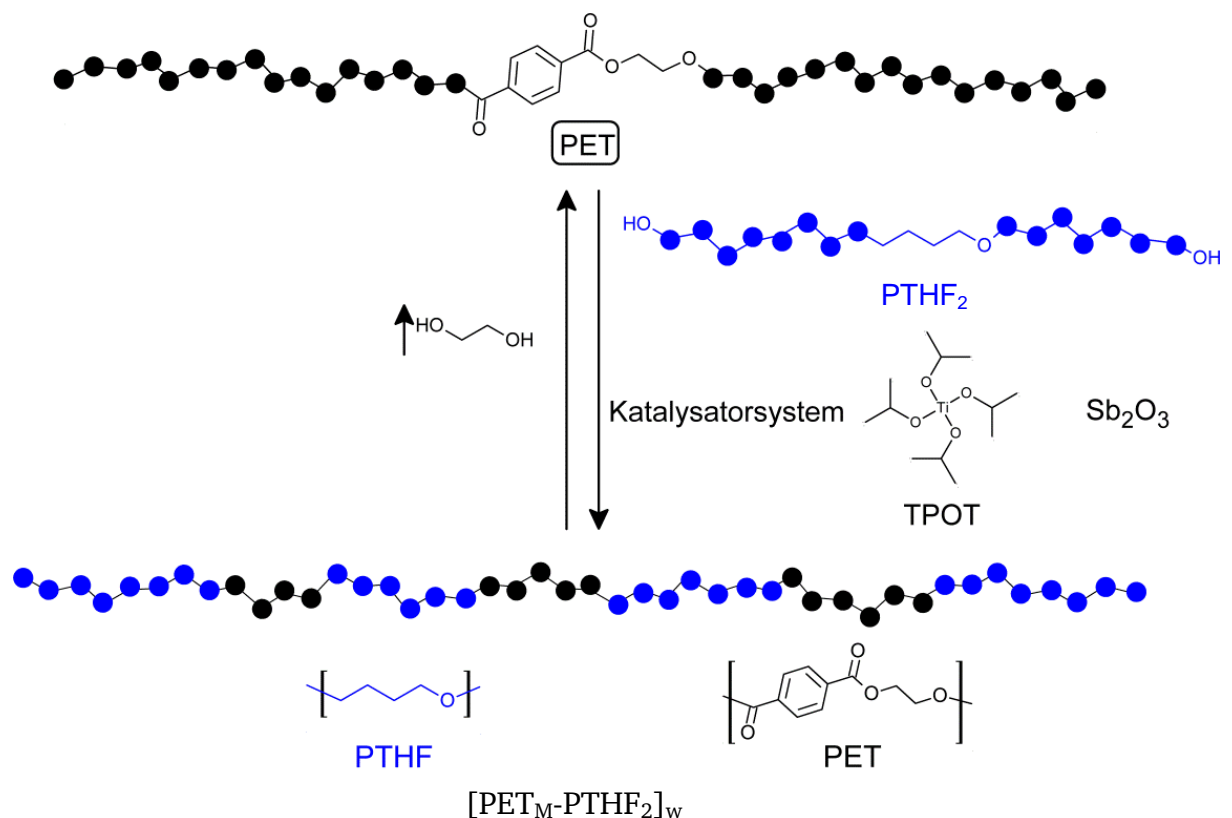


Abb. 7.2: TPEE durch Einbau von PTHF in die PET-Kette

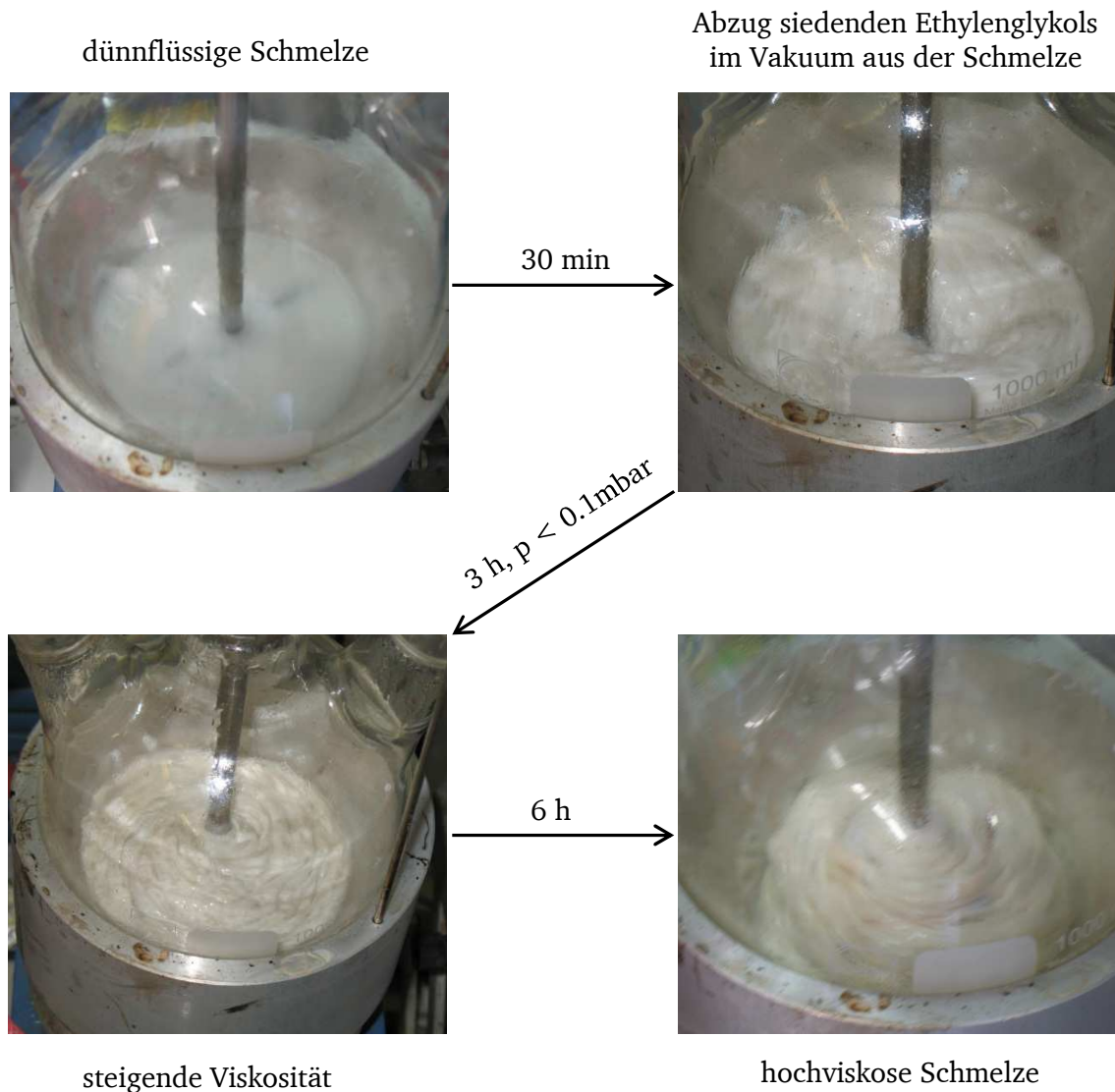


Abb. 7.3: . Reaktionsverlauf der Umesterung von PET mit PTHF

Die Entwicklung der Molmasse wurde mit GPC-Messungen in HFIP verfolgt. Der Zeitablauf war instruktiv: In Abb. 7.4 sieht man, dass das originale PET vom PTHF erst sehr schnell drastisch zu Oligomeren abgebaut und dann allmählich wieder zum Polymer aufgebaut wurde, in einem Prozess, der erst unter Vakuum wirklich effizient ablief. Der langsame Aufbau erklärt sich aus der heterogenen Reaktion während des Auflörens des PET im Reaktor. Am Ende wurden Produkte mit Molmassen ähnlich dem des PET erreicht (Abb. 7.5). Wie in Abb. 7.6 gezeigt war die Umesterung des PET mit PTHF somit, wenn sie auch in einem Schritt ablief, genau genommen nicht wirklich einstufig.

Abb. 7.4:
Verlauf der Molmasse
Der Umesterung von
PET mit PTHF₂

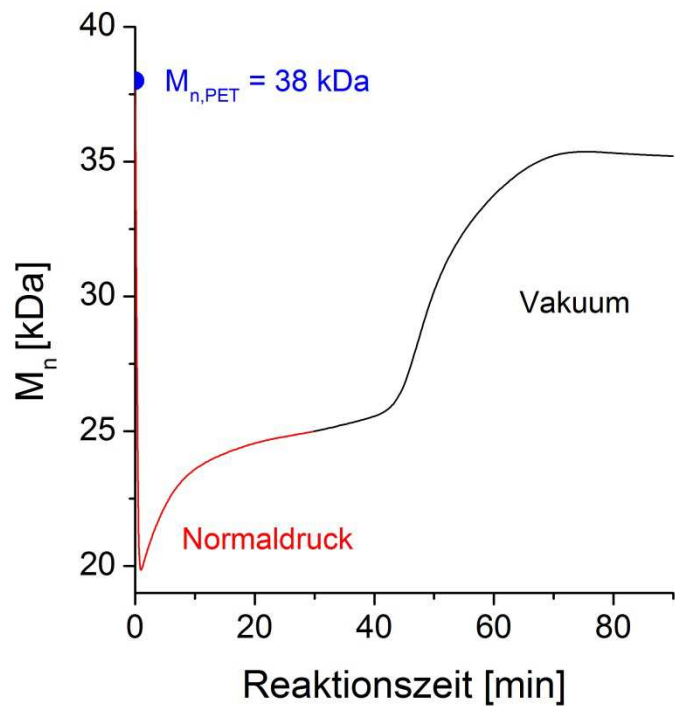
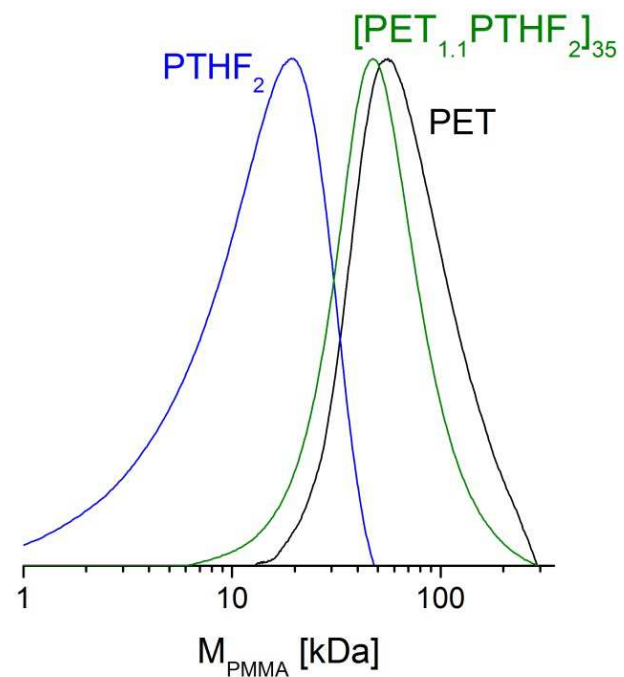


Abb. 7.5:
GPC-Kurven von PTHF₂, PET
und [PET_{1.1}-PTHF₂]₃₅



Die mechanischen Eigenschaften der TPEE-Produkte wurden mit Zugdehnungsprüfungen charakterisiert. Wie Abb. 7.7 beweist, zeigten alle sehr hohe Reißdehnungen bis zu 2000 %. Über das Verhältnis von PET:PTHF konnten weiche, extrem dehnbare Elastomere bis zu duktilen Thermoplasten erzeugt werden. Ein Optimum scheint bei einem Massenanteil von 35 % PET im Elastomeren erreicht zu sein: Das Produkt der Zusammensetzung

$[\text{PET}_{1.1}\text{-PTHF}_2]_{35}$ vereint eine hohe Reißdehnung von 1000% mit einer vergleichsweise hohen Bruchspannung von 20 MPa.

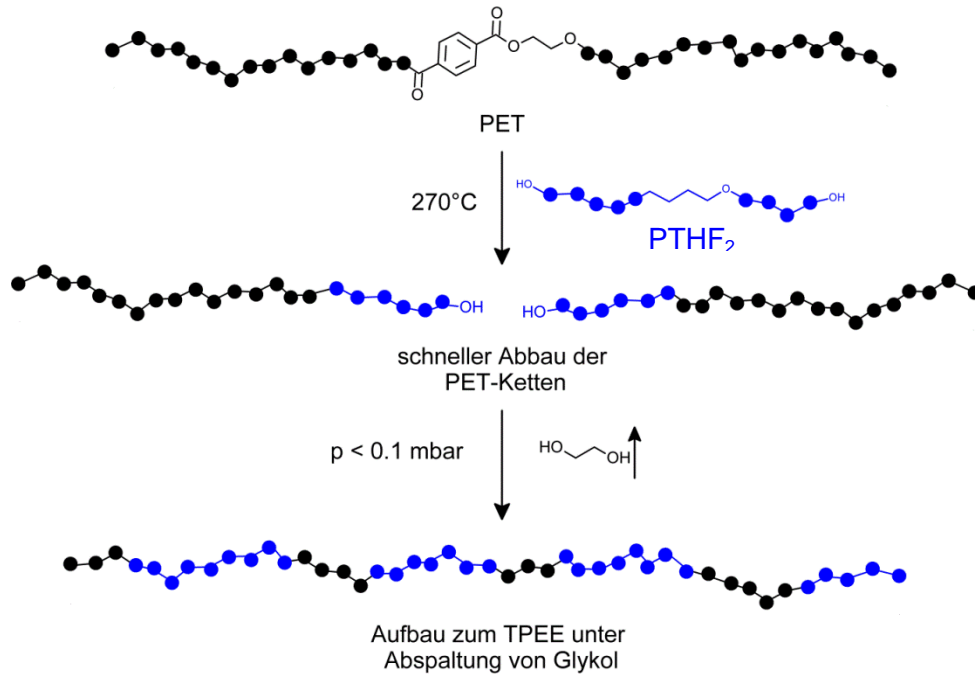


Abb. 7.6: Umesterung von PET zum TPEE: PET wird erst abgebaut und dann im Vakuum zu langkettigen TPEE aufgebaut

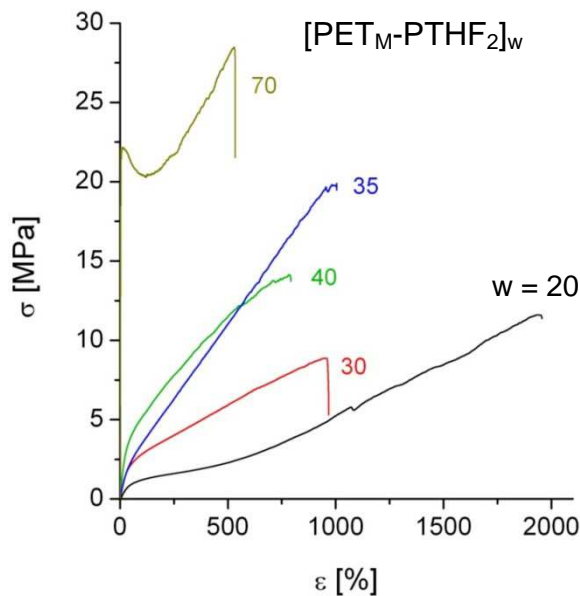
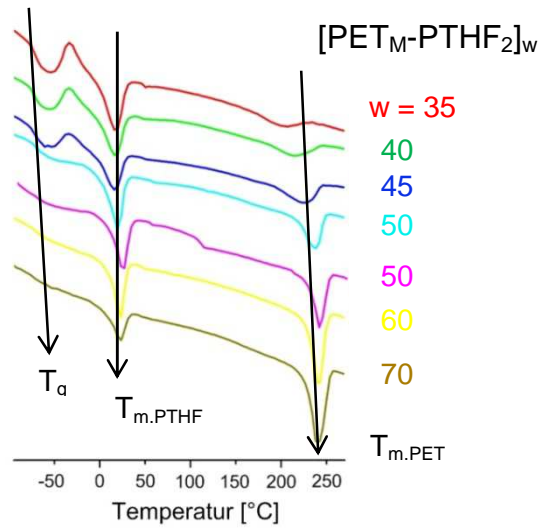


Abb. 7.7: Zugdehnungskurven der Produkte $[\text{PET}_M\text{-PTHF}_2]_w$

Die DSC-Kurven in Abb. 7.8 charakterisieren das thermische Verhalten der TPEE. Die Produkte sind wunschgemäß eindeutig zweiphasig: Sowohl der Schmelzpunkt des PET-Hartsegments als auch der des PTHF-Weichsegments treten auf. Der Glasübergang liegt sehr tief.

Abb. 7.8:
DSC-Kurven der
TPEE-Produkte
 $[\text{PET}_M\text{-PTHF}_2]_w$



7.2 TPEE durch Umesterung mit Fettsäure-Oligomeren

Als Weichsegmente wurden wie im vorigen Kapitel auch oligomere Fettsäuren DFSEO_M eingesetzt (Abb. 7.9). Damit wurde versucht, noch elastischere TPEE zu konzipieren.

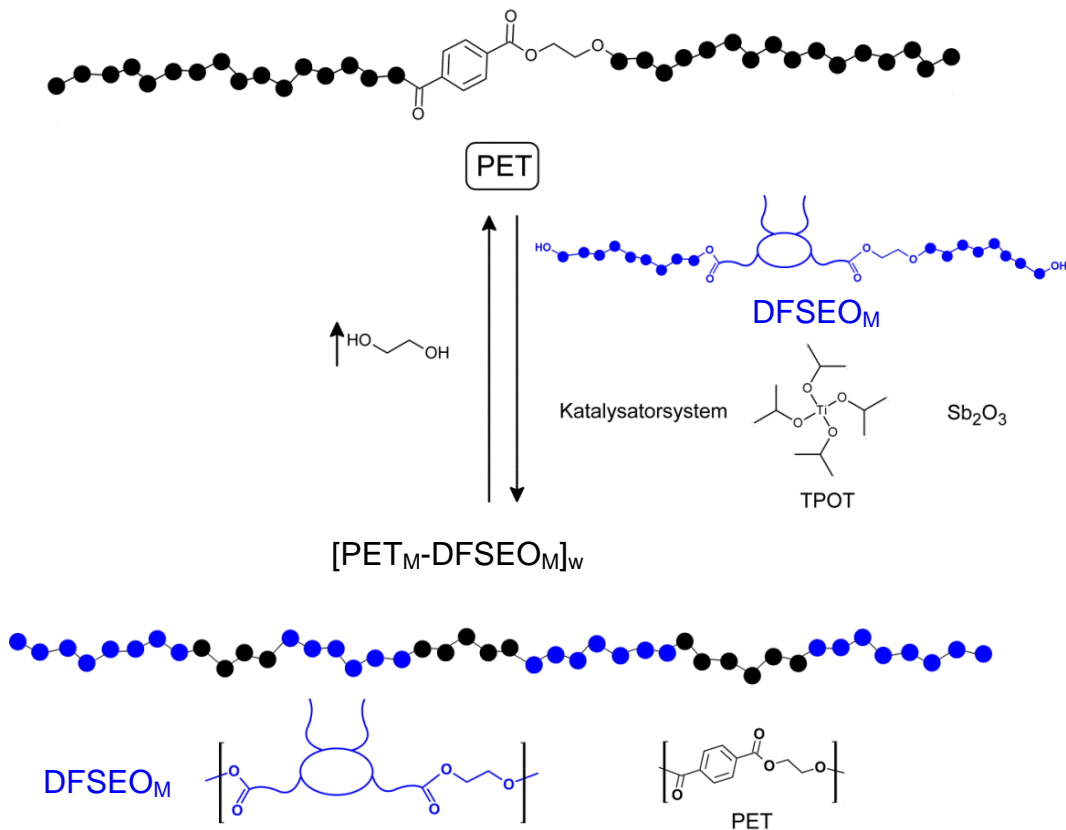


Abb. 7.9: TPEE durch Einbau von oligomeren DFSEO_M in die PET-Kette

7.2.1 Weichsegmente und TPEE

Das Weichsegment DFSEO_M wurde im Prinzip wie diejenigen in Kap. 6.1 synthetisiert. Dort wurden sie aber aus amino- und säureterminierten Dimerfettsäuren aufgebaut und waren somit Oligoamide. Diesmal wurden sie nach Abb. 7.10 aus Ethylenglykol (VWR) und säureterminierter DFS (Pripol 1009, Croda) synthetisiert und stellten somit Oligoester dar. EG wurde hierbei stets im Überschuss eingesetzt, um hydroxyterminierte Oligoester zu erhalten. Das molare Verhältnis x von EG zu DFS wurde auf $x = 1.5$ eingestellt. Daraus ergibt sich nach Gl. 5.2 und Gl. 5.4 eine theoretische Molmasse von 1.5 kDa. Die auf Fettsäure basierenden Weichsegmente werden daher im weiteren Verlauf als $\text{DFSEO}_{1.5}$ bezeichnet. Die Länge der PET-Hartsegmente lässt sich analog der TPEE auf PTHF-Basis nach Gl. 7.1 berechnen. Die Umesterungsprodukte werden im Folgenden als $[\text{PET}_M\text{-DFSEO}_M]_w$ abgekürzt, mit dem Massenanteil w von PET im TPEE.

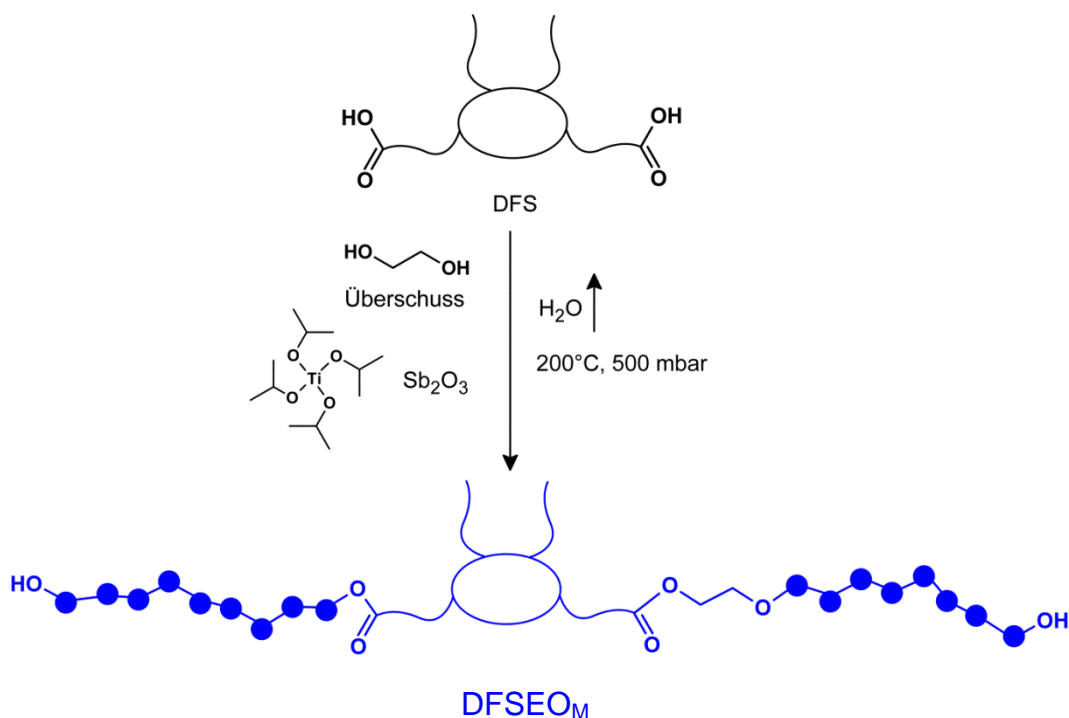


Abb. 7.10: Aufbau des Weichsegments aus Ethylenglykol und DFS

Die Veresterung wurde wie auch schon die Reaktionen mit PTHF im Glasreaktor durchgeführt. Ethylenglykol und DFS wurden mit TPOT und Sb_2O_3 als Katalysatoren 1 h bei 200°C verrührt, dann wurde ein Vakuum von 500 mbar angelegt, um das Reaktionswasser zu entfernen. Dabei entstand das Weichsegment.

Dann wurde, ohne das Weichsegment zu isolieren, direkt PET zugegeben und unter Normaldruck auf 270°C erhitzt, um das TPEE herzustellen. Als nach 1 h eine klare, homogene Schmelze erreicht war, wurde der Reaktor unter ein Vakuum von < 0.1 bar gesetzt. Anschließend wurde 6 h weiter gerührt, wobei die Schmelze stetig viskoser wurde. Als Produkte fielen nach dem Abkühlen weiche Elastomere an. Sie wurden extrudiert und zu Prüfkörpern verspritzt.

7.2.2 Thermisches Verhalten der TPEE

Die thermischen Eigenschaften der TPEE wurden durch DSC-Messungen charakterisiert. Die Kurven Abb. 7.11a zeigen einen tiefen Glasübergang, der mit dem PET-Gehalt nahezu linear steigt (Abb. 7.11b).

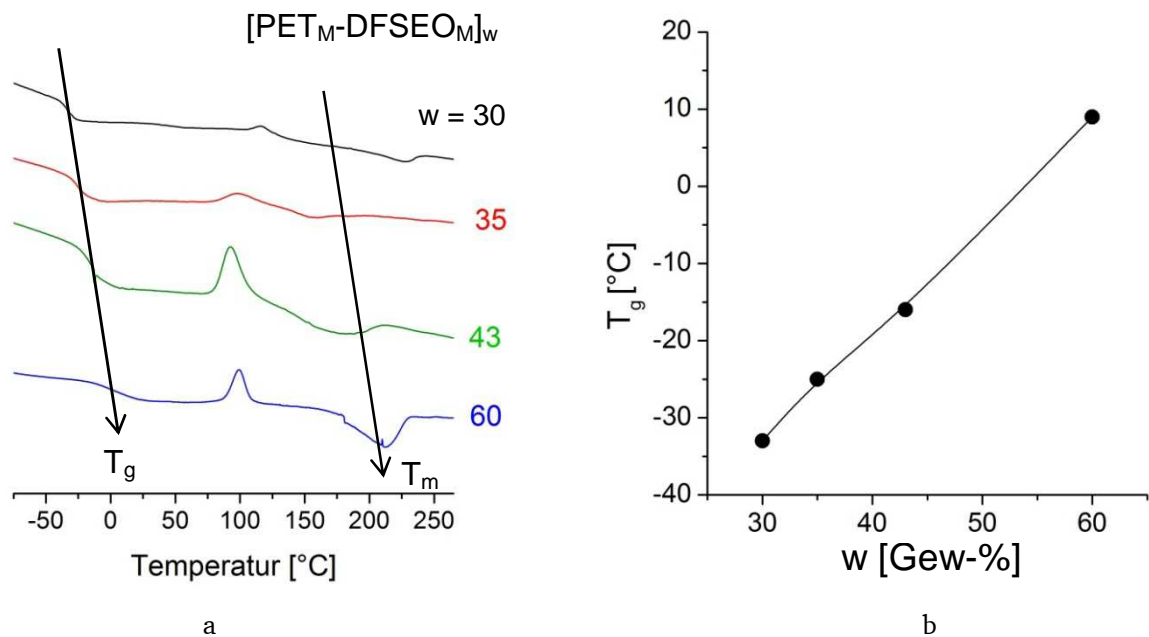


Abb. 7.11: Thermische Übergänge: (a) DSC-Kurven, (b) Glasübergangstemperatur als Funktion des PET-Gehalts

Zudem zeigen sie einen Schmelzpunkt um 220 °C. Daraus darf jedoch nicht geschlossen werden, dass die TPEE nach der Synthese kristallin waren. Sie fielen vielmehr amorph an. In den Kurven in Abb. 7.11a ist immer zwischen T_g und T_m ein exothermer Peak zu sehen, der anzeigt, dass die Proben erst im DSC-Gerät beim Aufheizen kristallisierten. Die dabei entstehenden Kristalle schmolzen dann wieder um 200 °C. Die Kristallisation ist sehr schwach bei den PET-armen und stärker bei den PET-reichen TPEE.

7.2.3 Mechanische Studien

Die Zugdehnungskurven aller $[\text{PET}_M\text{-DFSEO}_M]_w$ werden in Abb. 7.12 gezeigt. Alle TPEE sind hochdehnbare, reißfeste Elastomere mit Reißdehnungen bis $> 1000\%$.

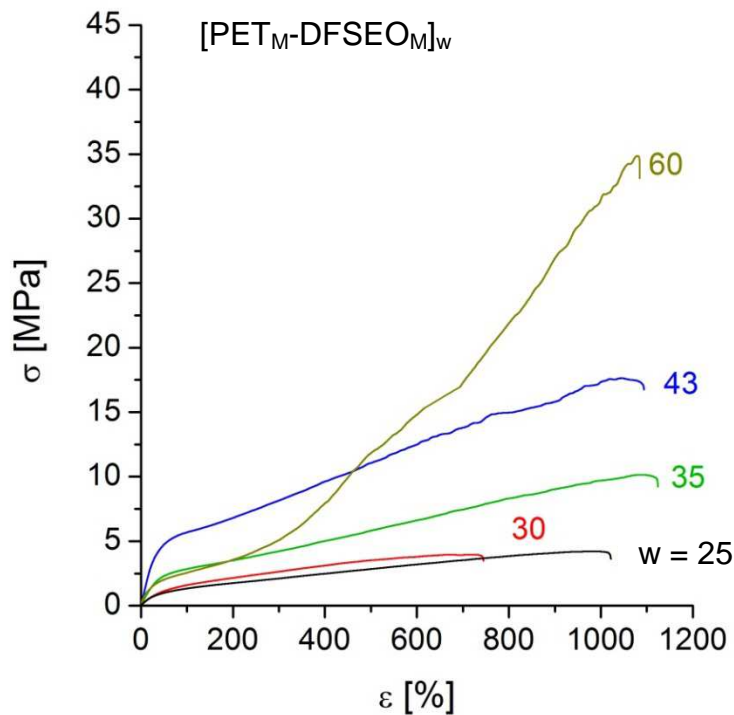


Abb. 7.12: Zugdehnungskurven der Reihe $[\text{PET}_M\text{-DFSEO}_M]_w$

Ungewöhnlich ist der Kurvenverlauf des TPEE mit 60 wt% PET. Nach 300 % Dehnung steigt die Kurve steil an. Dieser Verlauf mit einer verspäteten Aufhärtung wird auch bei Gummi beobachtet, und zwar immer dann, wenn das Elastomer beim Dehnen kristallisiert. Die dehnungsinduzierte Kristallisation wird dadurch ausgelöst, dass die Ketten bei der Deformation verstreckt werden. Die Kristallisation führt zu einer Verfestigung des Materials, die sich im Kurvenverlauf widerspiegelt. Alle Elastomere, die wie zum Beispiel Gummibänder im Gebrauch stark gedehnt werden, sind von diesem Typ. Offenbar kristallisiert das TPEE $[\text{PET}_{2,2}\text{-DFSEO}_{1,5}]_{60}$ ebenfalls beim Dehnen. Man erkennt dies auch daran, dass der Prüfstab sich eintrübt.

Die Nachkristallisation des $[\text{PET}_{2,2}\text{-DFSEO}_{1,5}]_{60}$ wurde nicht nur beim Verstrecken beobachtet. Sie konnte auch durch Tempern angeregt werden. Zum Beweis wurde das TPEE beim Spritzguss in eine 80 °C heiße Form eingespritzt und verblieb dort für 30 min. In Abb. 7.13a

wird die Zugdehnungskurve des originalen, noch amorphen Prüfstab mit der des getemperten Prüfstabs verglichen. Das Original kristallisierte erst beim Dehnen, der getemperte Stab war aber von vornherein kristallin und insofern verfestigt, weshalb er eine Kurve lieferte, die für einen Thermoplasten typisch ist. Der transparente Originalstab und der opake getemperte Stab sind in Abb. 7.13b abgebildet. Bei $[\text{PET}_M\text{-DFSEO}_{1.5}]_w$ mit $w < 60$ bewirkte Tempnern dagegen keine Veränderungen.

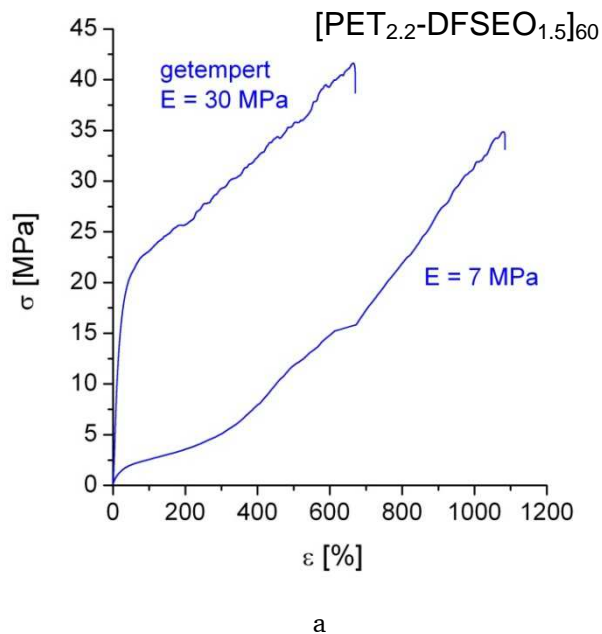


Abb. 7.13: Tempereffekt: (a) Zugdehnungskurven eines originalen und getemperten Prüfstabs von $[\text{PET}_{2.2}\text{-DFSEO}_{1.5}]_{60}$, (b) Foto der beiden Stäbe

Das elastische Verhalten der TPEE wurde auch mit zyklischen Versuchen charakterisiert. Die Hysteresekurven werden in Abb. 7.14 gezeigt. Jeweils zehn Belastungs- und Entlastungszyklen wurden gefahren. Wichtig ist besonders die Restdehnung, die bei den $[\text{PET}_M\text{-DFSEO}_M]_w$ durchweg für TPE recht gering ausfiel.

Wie in Kap. 6 wurden auch Spannungs-Entlastungs-Zyklen mit schrittweiser Erhöhung der Dehnung bis 200 % durchgeführt. In Abb. 7.15 werden die Restdehnungen gezeigt. Sie sind deutlich geringer als bei den TPA in Abb. 6.18. Nur das Produkt $[\text{PET}_{2.2}\text{-DFSEO}_{1.5}]_{60}$ macht eine Ausnahme mit einer sehr hohen Restdehnung. Bei ihm, das beim Dehnen kristallisiert, geht die Kristallisation, anders als bei richtigen Gummis, beim Entspannen nicht wieder zurück. Diese Restdehnung entspricht beinahe der vorgegebenen Enddehnung.

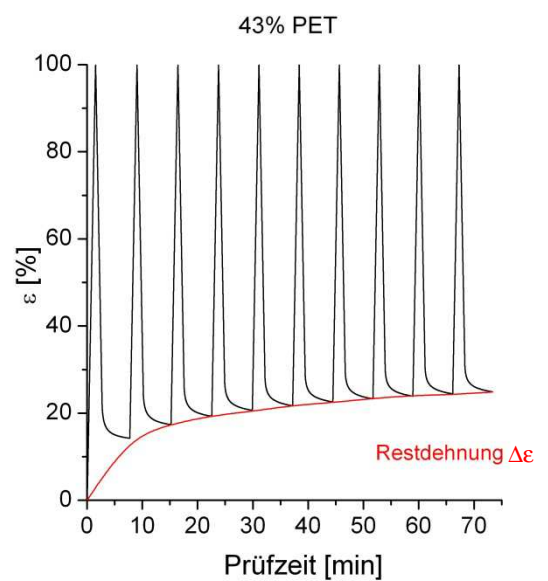
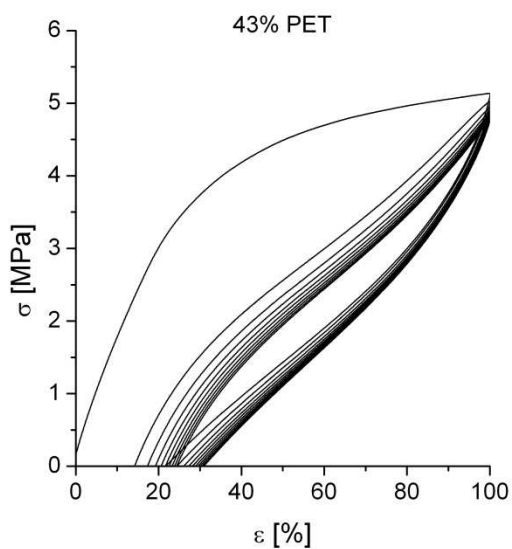
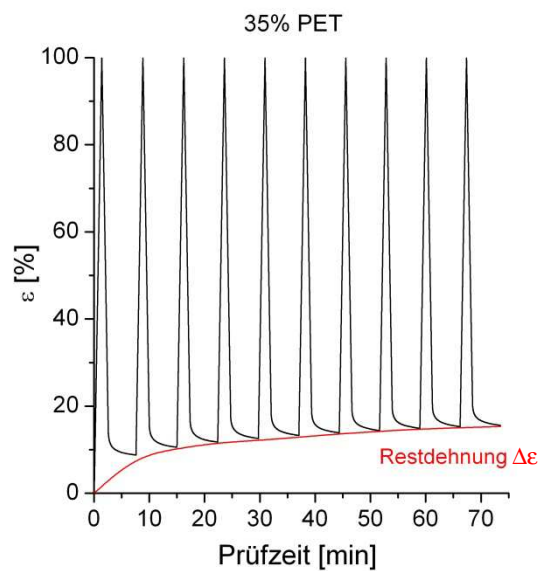
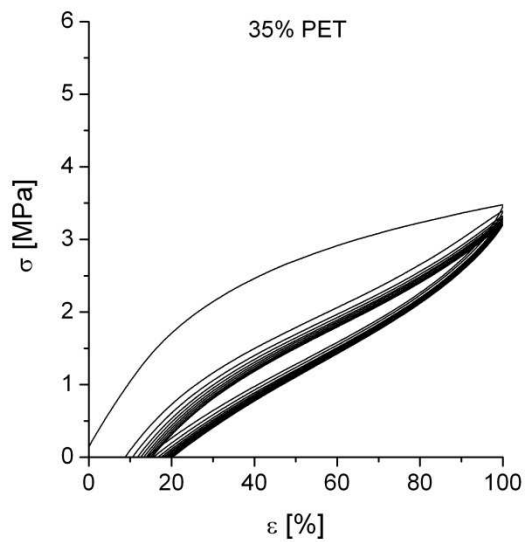
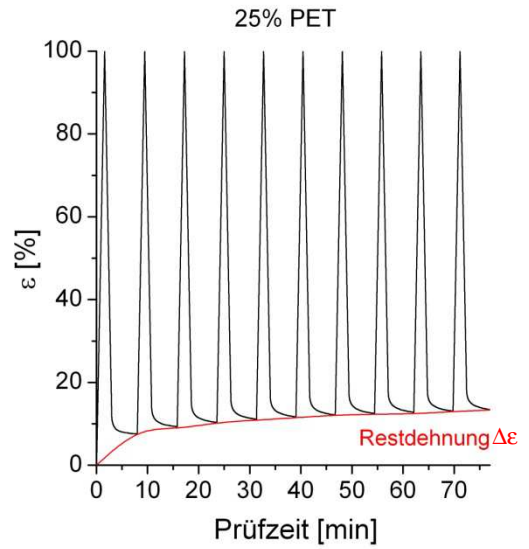
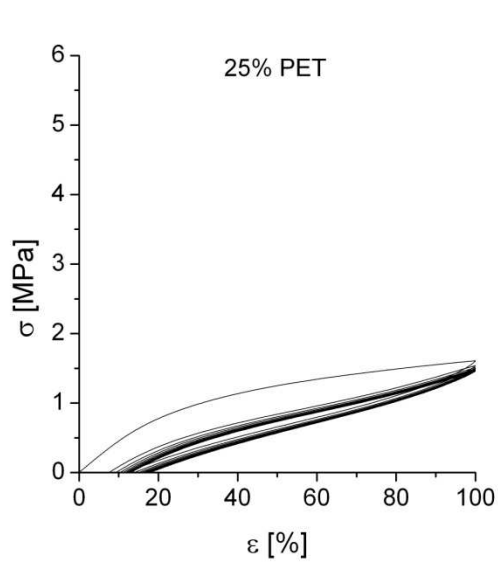


Abb. 7.14: Hysteresekurven der TPEE

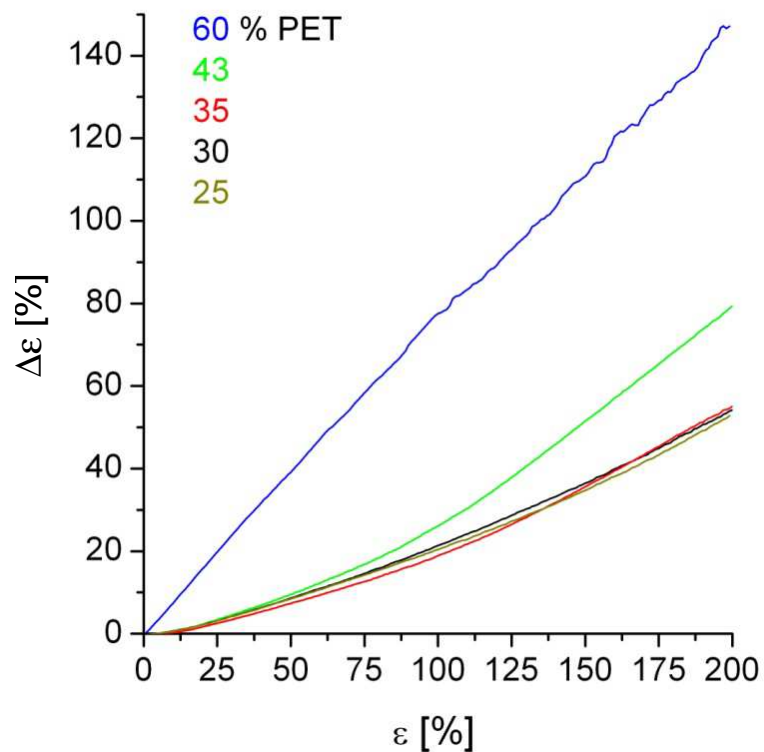


Abb. 7.15: Dehnung und daraus resultierende Restdehnung der TPEE

7.2.4 Elektronenmikroskopie

Aus den gespritzten Prüfstäben der TPEE wurden Ultradünnschnitte für die TEM-Analyse angefertigt und mit Rutheniumtetroxid kontrastiert, wodurch PET-reiche Domänen dunkel erscheinen. In Abb. 7.16 werden Übersichtsaufnahmen gezeigt. Zu erkennen sind mikrometergroße Domänen. Ebenso wie die TPA bestehen diese TPEE somit aus zwei Komponenten und sind zweiphasig. Die Domänen bestehen überwiegend aus PET. Nur $[\text{PET}_{2,2}\text{-DFSEO}_{1,5}]_{60}$ zeigte im TEM keine Phasenseparation.

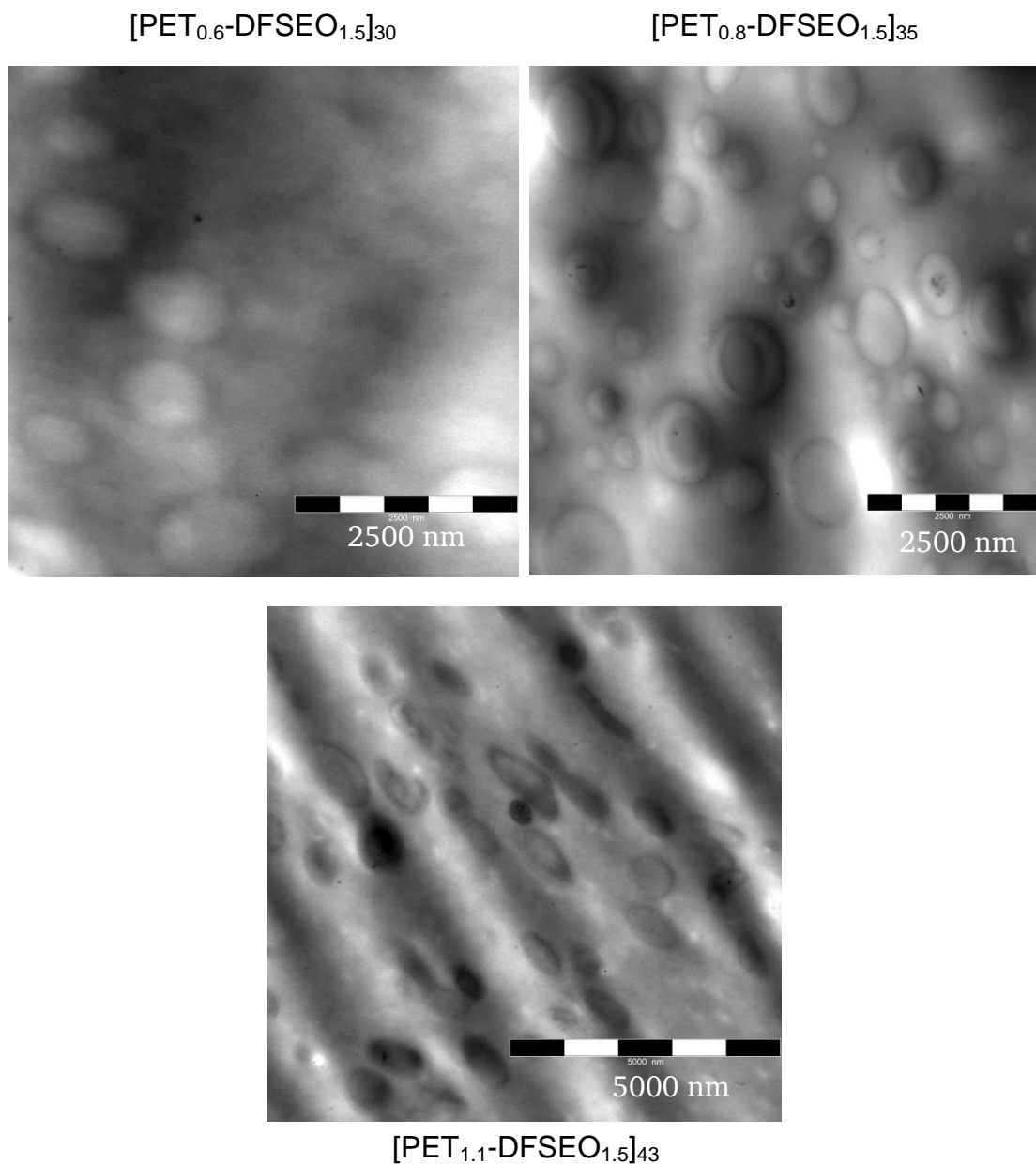


Abb. 7.16: TEM-Aufnahmen der TPEE

7.3 TPEE aus PET-Flaschen

Die bisher referierten Ergebnisse, die an PET-Neuware gewonnen wurden, ließen sich mit Rezyklat-PET (rPET) genau reproduzieren. PET-Flakes wurden aus verschiedenen gebrauchten PET-Getränkeflaschen erzeugt (Abb. 7.17). Die geschnitzelten Flaschen wurden mit

THF gewaschen, um Klebstoffreste der Etiketten zu entfernen, und dann im Vakuum getrocknet.

Abb. 7.17:
Gebrauchte PET-Flaschen
und PET-Flakes daraus



Diese PET-Flakes wurden wie im vorherigen Abschnitt in der Schmelze zu $[\text{rPET}_M\text{-DFSEO}_M]_w$ umgebaut. Der Reaktionsverlauf war derselbe. Auch alle Ergebnisse waren gleich. In Abb. 7.18-7.21 werden zum Beweis Daten gezeigt mit Angabe der entsprechenden Abbildungen aus dem vorigen Abschnitt. Die Verfahren lassen sich somit problemlos übertragen.

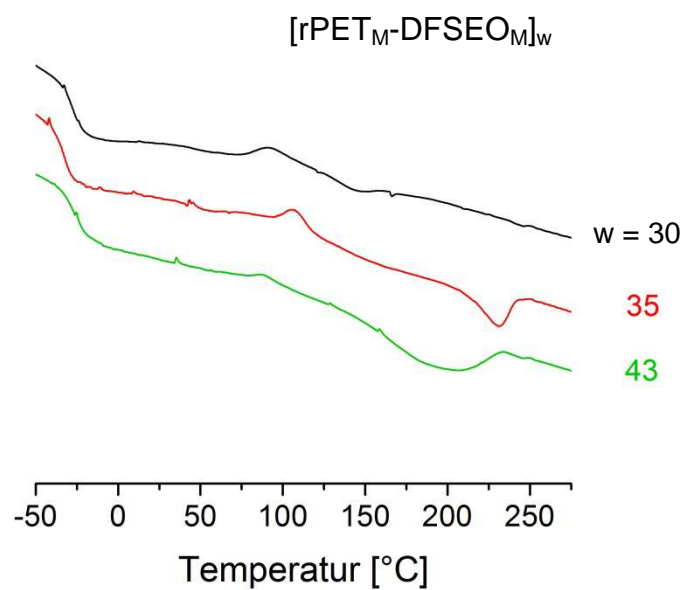


Abb. 7.18: DSC-Kurven von TPEE aus Rezyklat (wie Abb. 7.11)

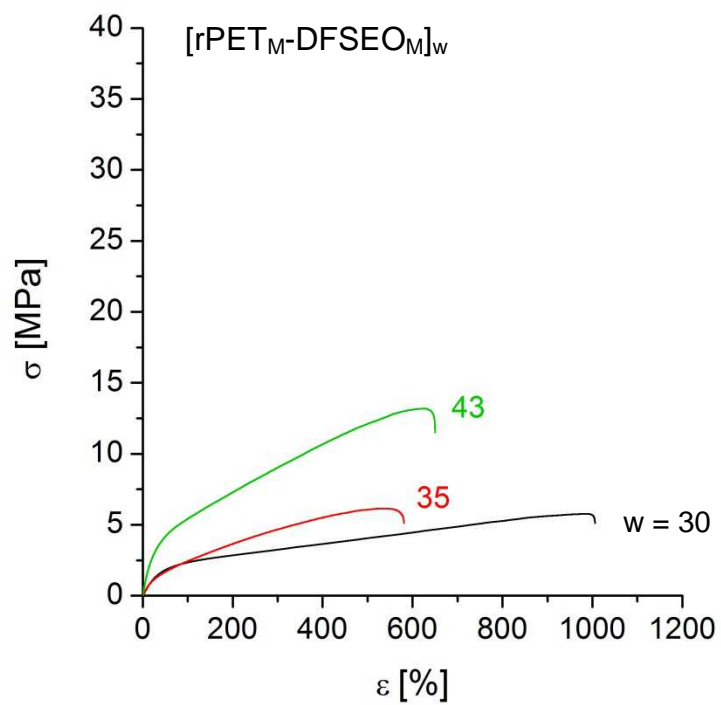


Abb. 7.19: Zugdehnungskurven von TPEE aus Rezyklat (wie Abb. 7.12)

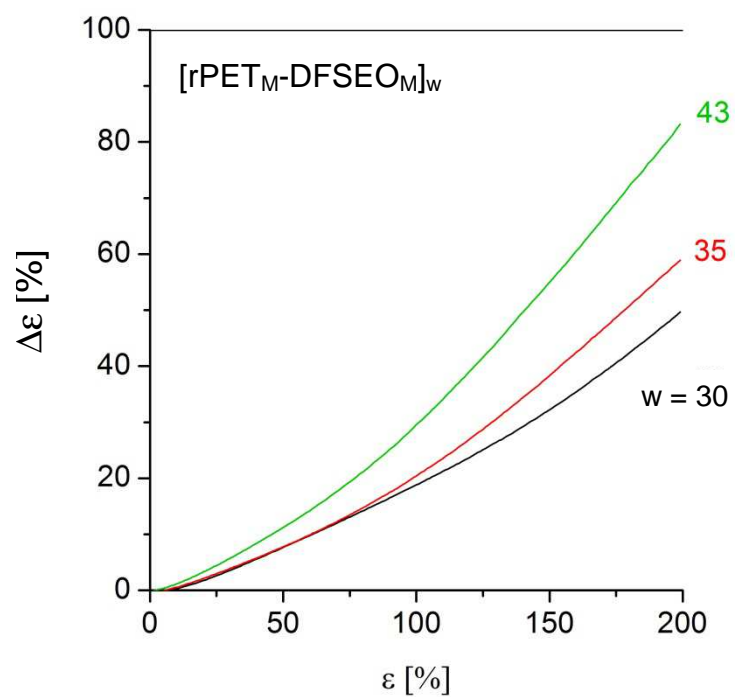


Abb. 7.20: Dehnung und Restdehnung der TPEE aus Rezyklat (wie Abb. 7.15)

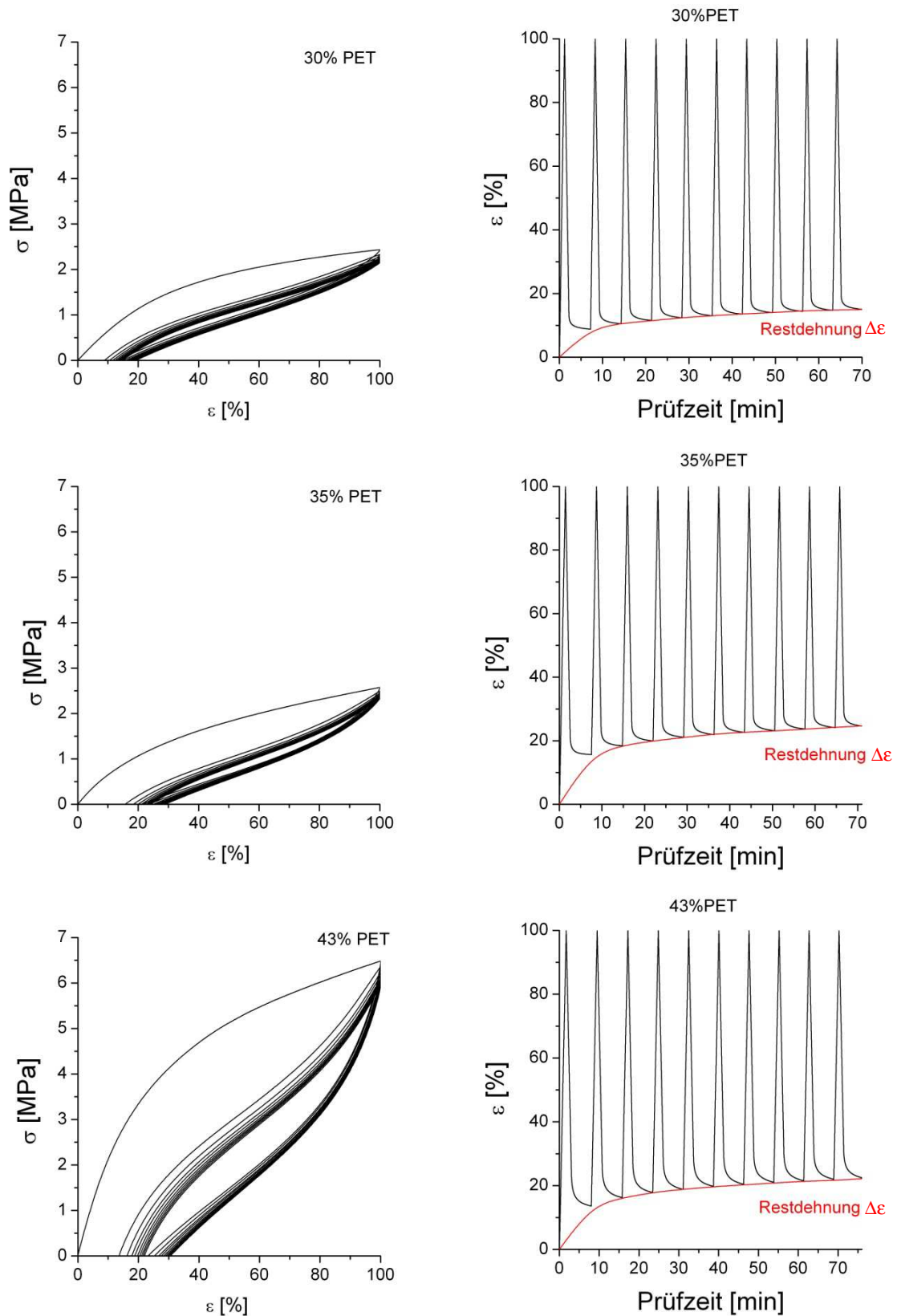


Abb. 7.21: Hysteresekurven von TPEE aus Rezyklat (wie Abb. 7.14)

7.4 Fazit

In diesem Kapitel wurden TPEE vorgestellt, die, anders als die in Kap. 5 und Kap. 6 aufgezeigten Produkte, in einem einzigen Reaktionsschritt erzeugt werden können. TPEE konnten durch Einbau verschiedener Weichsegmente in die PET-Kette erfolgreich hergestellt werden. Der Anteil w an PET wurde über einen weiten Bereich variiert, wodurch Kunststoffe von weichen, äußerst dehnbaren Elastomeren bis hin zum duktilen Thermoplasten erzeugt werden konnten.

Die Zugfestigkeiten und Reißdehnungen der TPEE werden in Abb. 7.22 in Abhängigkeit vom PET-Anteil w dargestellt, der sich wiederum als der wichtigste Parameter erwies. Sowohl bei $[\text{PET}_M\text{-PTHF}_2]_w$ als auch bei $[\text{PET}_M\text{-DFSEO}_{1.5}]_w$ hängt die Zugfestigkeit stark von w ab. Wie zu erwarten steigt sie mit zunehmendem PET-Anteil. Bei $[\text{PET}_M\text{-PTHF}_2]_w$ geschieht dies allerdings auf Kosten der Dehnbarkeit, die mit steigendem PET-Gehalt deutlich abnimmt. $[\text{PET}_M\text{-DFSEO}_{1.5}]_w$ bietet ein anderes Bild: Der PET-Anteil und somit die Blocklänge der Hartsegmente nimmt kaum Einfluss auf die Dehnbarkeit. Die Reißdehnung bleibt nahezu konstant auf hohem Niveau.

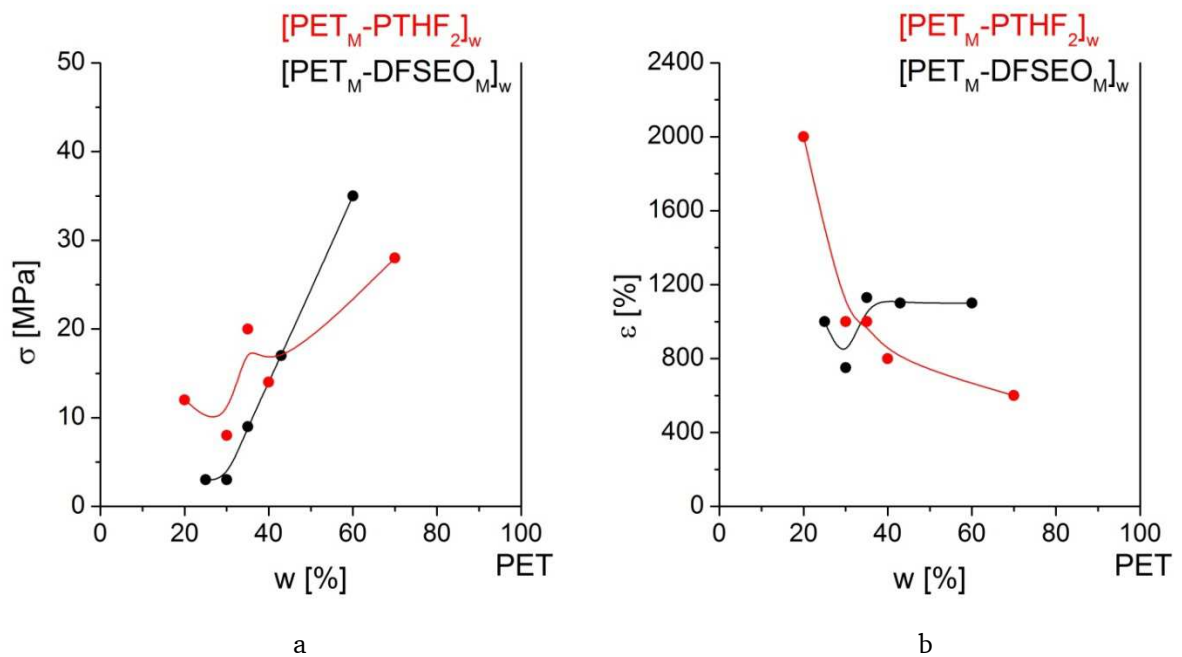


Abb. 7.22: Vergleich der (a) Zugfestigkeit und (b) Reißdehnung von $[\text{PET}_M\text{-PTHF}_2]_w$ und $[\text{PET}_M\text{-DFSEO}_{1.5}]_w$

8 Vergleiche

In Abb. 8.1 sind sämtliche Verfahren und die daraus resultierenden Produkte nochmals dargestellt. Das Ziel war immer, PET in andere hochpreisige Kunststoffe umzuwandeln. Wie in den vorangegangenen drei Kapiteln gezeigt werden konnte, sind die in Abb. 8.1 dargestellten einfachen Verfahren zu den harten CoPPA sowie den hart-weichen TPA und TPEE durchweg realisierbar. Die hergestellten Polymere schnitten im Vergleich mit kommerziellen Produkten gut ab.



Abb. 8.1: Schema der in dieser Arbeit entwickelten Verfahren zur Umwandlung von PET in TPEE, TPA sowie CoPPA

In Abb. 8.2a sind die Zugdehnungskurven der gängigen Polyamide PA6 und PA66 dargestellt, zusammen mit der Kurve von Ultramid T315, einem PA6/6T Copolymer mit einem Schmelzpunkt von 300°C. Die Kurven in Abb. 8.2b lassen erkennen, dass die aus PET hergestellten CoPPA sind konkurrenzfähig. Die Bruchspannungen sind vergleichbar. Nur die weniger entscheidende Dehnbarkeit ist geringer. Der wichtigste Vorteil der neuen CoPPA liegt aber in den Schmelzpunkten bis 355°C, weit über denen des PA6 (220 °C) und PA66 (255 °C). Die neuen CoPPA sind somit zu den modernen Hochleistungsthermoplasten zu rechnen.

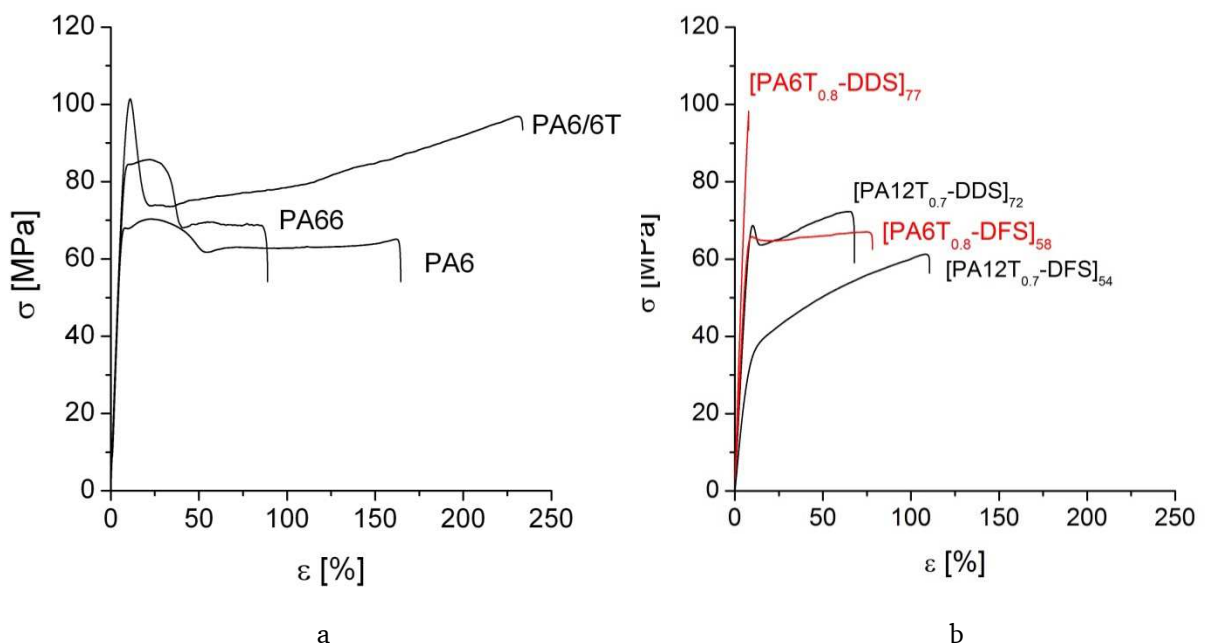


Abb. 8.2: Vergleich der mechanischen Eigenschaften von (a) kommerziellen Polyamidtypen mit (b) neu hergestellten CoPPA

In Abb. 8.3 werden Zugdehnungskurven von gängigen thermoplastischen Elastomeren der Typen TPA, TPEE und TPU sowie von einem Polyethylen-octen-Copolymer (POE) gezeigt. Die Kurvenschar ähnelt sehr derjenigen in Abb. 8.4, die einige der in dieser Arbeit hergestellten TPA auf Basis von PA12T_{0.6} charakterisiert. Die Kurvenverläufe entsprechen ungefähr denen der Industrieprodukte. Relevant ist vor allem der Vergleich mit dem in Abb. 8.3 als TPA gezeigten Produkt PEBAX EMB 27622 (Arkema), einem Multiblockcopolymer aus PTHF und PA12. Dessen Bruchspannung konnte übertroffen werden. Seine extreme Bruchdehnung wurde dagegen nicht erreicht.

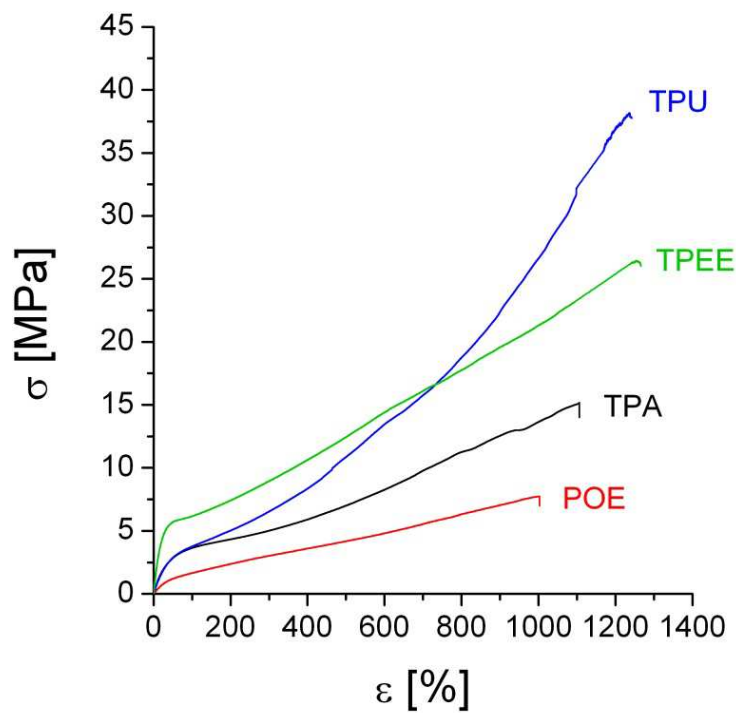


Abb. 8.3 Zugdehnungskurven kommerzieller TPE

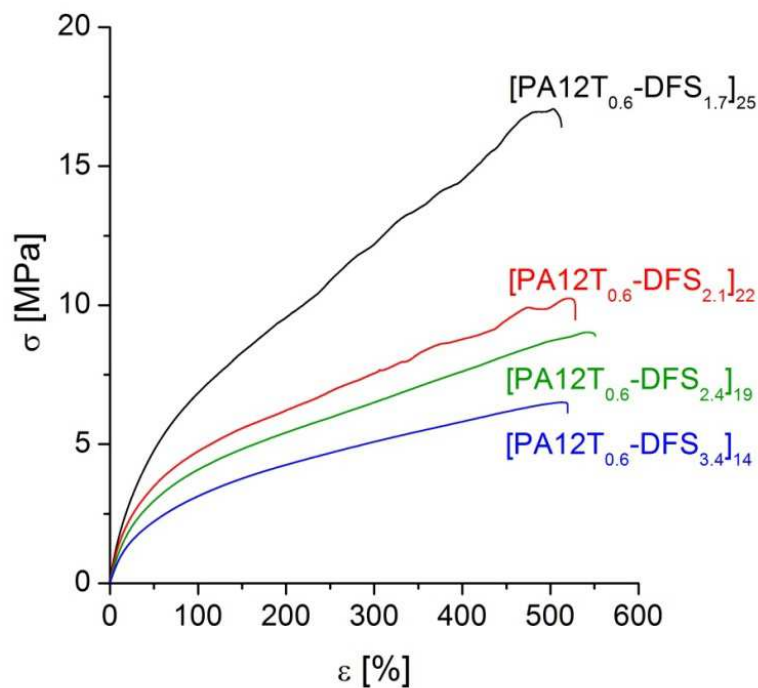


Abb. 8.4: Zugdehnungskurven der TPA hergestellt aus PA12T_{0.6}

Überlegen sind die neu synthetisierten TPA jedoch im Schmelzpunkt. Dieser liegt bei 170°C, während die aus PET hergestellten TPA Schmelzpunkte von über 200°C aufweisen.

Noch besser schneiden die aus Fettsäure-Oligoestern aufgebauten TPEE im Vergleich mit einem entsprechenden Industrieprodukt ab. In Abb. 8.5 werden die Zugdehnungskurven der Produkte mit 60 Gew% und 43 Gew-% PET zusammen mit der von Hytrel 4056 gezeigt, einem Multiblockcopolymer aus PTHF Weichsegmenten und PBT Hartsegmenten. Der Hytrel-Typ liegt im Bereich der PET-DFSEO-Typen und könnte somit genau nachgestellt werden.

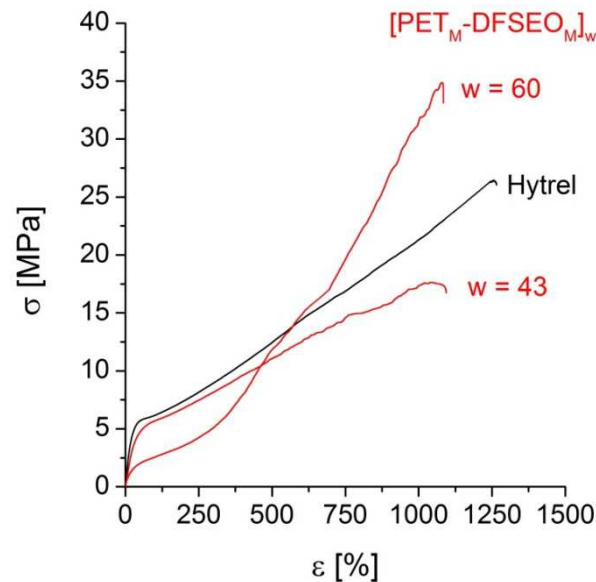


Abb. 8.5: Zugdehnungskurven der aus PET hergestellten und eines kommerziellen Produktes

Interessant ist auch der Vergleich der hystereseelastischen Eigenschaften in Abb. 8.6. Die Restdehnungen sind offensichtlich fast gleich. Die neu entwickelten TPEE-Typen aus Abfall-PET könnten somit direkt in die Produktion übernommen werden.

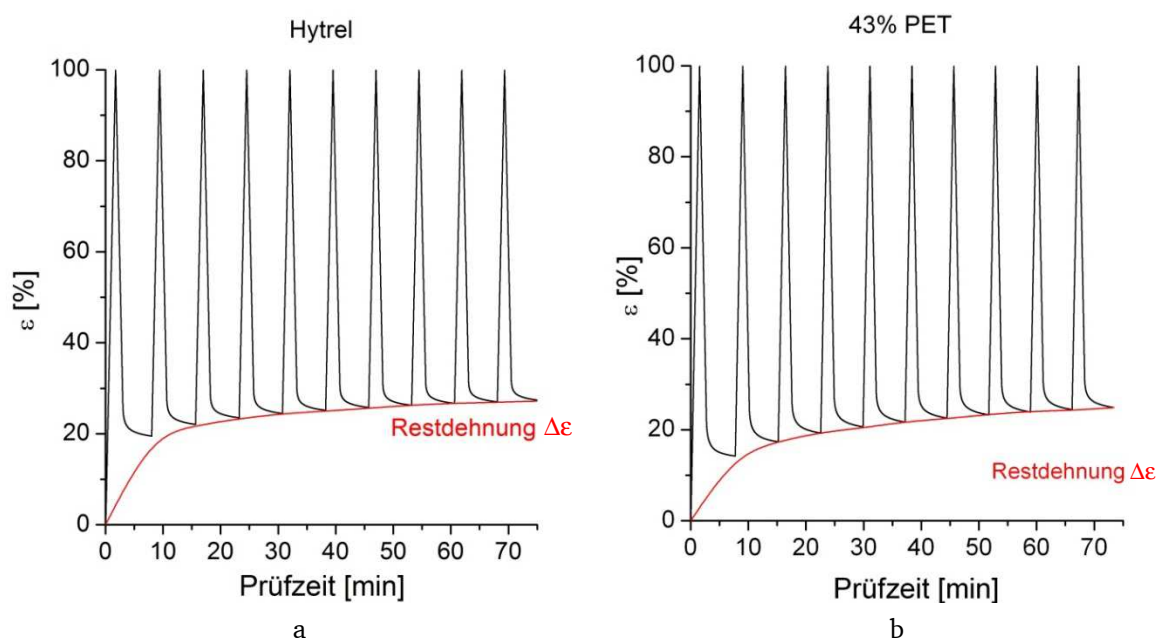


Abb. 8.6: Hysteresemessungen von (a) Hytrel und (b) einem aus PET hergestellten TPEE

9 Zusammenfassung

Von dem Polyester PET werden 40 Mto/a produziert, ungefähr so viel wie von den Massenkunststoffen PE und PP. Diese Entwicklung ist noch jung. PET kam erst als Konkurrenz der Polyamide bei den Fasern und dann als Konkurrenz zum Silikatglas bei den Flaschen auf. Der noch anhaltende Siegeszug der PET-Flasche ist beispiellos. Zwei Vorzüge haben ihn ermöglicht: Die PET-Flasche ist leicht und unzerbrechlich. Heute wird nur noch das langkettige Flaschen-PET produziert, weil man das kurzkettigere Faser-PET einfach aus ihm herstellen kann.

Das viele PET bedeutet auch viel PET-Abfall. Das Problem stellt sich aber anders dar als bei sonstigen Polymeren. Der gebrauchte Flaschenabfall gilt nicht als Müll, sondern hat vielmehr den Stellenwert einer verbilligten Neuware, weil das PET in ihm chemisch fast unverändert ist. In den großen Verbraucherländern des Westens werden die PET-Flaschen deshalb, von einem Pfand unterstützt, weitgehend rezykliert, indem sie wieder in die Produktion eingeschleust werden. Dennoch muss eine immer noch riesige Zahl an PET-Flaschen ständig als Abfall aussortiert werden. Dieses PET wandert aus dem Westen für immer noch überraschend hohe Preise nach Fernost ab, wo die Faserindustrie heute beheimatet ist. Die Frage dieser Dissertation war, ob es für den Westen dazu eine Alternative gibt, vorzugsweise ein Upcycling.

Eine Chance dazu ist in der chemischen Reaktivität des PET zu sehen. PET ist als Polyester sehr reaktiv und kann vor allem durch Umesterung und Aminolyse in andere Polymere verwandelt werden. In dieser Arbeit PET wurde die entsprechende Chemie erforscht. Das PET wurde in hochwertige Polyphthalamide (PPA) umgewandelt, sowie in thermoplastische Elastomere (TPE) auf Polyamid- (TPA) oder Polyesterbasis (TPEE). Die Produkte wurden allseitig analysiert und mechanisch geprüft.

Bei den PPA wurden möglichst hochschmelzende, aber dennoch verarbeitbare Typen angestrebt, die im modernen Leichtbau als thermoresistentere Alternative zu PA66 und PA6 Einsatz gefragt sind. Es hätte nahegelegen, das PET einfach durch Aminolyse aller Estergruppen mit Hexamethyldiamin zum Polyphthalamid PA6T umzuwandeln. Dagegen

sprachen aber zwei Gründe: Erstens wurde in einer Vorläufer-Dissertation festgestellt, dass man PET wegen vernetzender Nebenreaktionen grundsätzlich nicht direkt mit Diaminen in PPA umwandeln kann. Zweitens wäre PA6T aber auch im Erfolgsfall ungeeignet gewesen, weil sein Schmelzpunkt zu hoch liegt. Deshalb wurde ein Zweistufenverfahren entwickelt: Das PET wurde zunächst im Reaktor mit einem Diamin zu unvernetzten Oligoamiden abgebaut und dann im Extruder mit einer Disäure wieder zu langkettigen PPA aufgebaut. Die Wahl des Diamins und der Disäure ermöglichte so eine ganze Familie von PPA. Speziell mit Hexamethyldiamin entstanden wunschgemäß Produkte mit Schmelzpunkten an der Verarbeitungsgrenze von 300-320 °C.

Dieses zweistufige Verfahren wurde auch zur Synthese von Multiblockcopolymeren des Typs TPA benutzt. Das PET wurde wiederum zu Oligoamiden abgebaut, die dann aber nicht mit einfachen Disäuren, sondern mit säureterminierten Elastomeroligomeren (Weichsegmente) verknüpft wurden. So resultierte die charakteristische hart-weich alternierende Multiblockarchitektur. Besonderer Wert wurde auf TPA mit biobasierten Weichsegmenten aus der Dimerfettsäure (DFS) gelegt. Die TPA Produkte hielten dem Vergleich mit kommerziellen TPE stand.

Schließlich wurden auch TPE des Typs TPEE konzipiert, bei denen das PET nicht aminolysiert wurde, sondern als solches erhalten blieb. In die originalen PET-Ketten wurden wiederum Weichsegmente eingekoppelt, wieder oft aus DFS. So alternierten in den Produkten PET- und Weichsegmentblöcke. Das Verfahren war, weil einstufig, einfacher als bei den TPA und lieferte auch, anders bei diesen, farblose Produkte.

Alle Verfahren sind industrietauglich. Damit ist es gelungen, neuartige Wege zum Recycling von PET-Abfall zu erarbeiten, die zu PPA- und TPE-Produkten führen. Von all diesen Produkten ist den TPEE aufgrund ihrer guten mechanischen Performance wohl derzeit die beste Marktchance zuzusprechen.

10 Experimente

10.1 Chemikalien

PET (Polyclear[®] T86, Invista Resins & Fibers GmbH) wurde vor den Synthesen bei 100°C im Vakuum getrocknet. 1,12-Dodecandiamin, PolyTHF-650, -1000, -1400, 1800 und -2000, sowie Ultramid x wurden von der BASF bereitgestellt. 1,1,1-3,3,3-Hexafluoroisopropanol und 1,3,5-Trichlorbenzol wurden vor den GPC-Messungen destilliert. Dimerfettsäuren des Typs Priamine 1075 und Pripol 1009 wurden von der Fa. Croda bereitgestellt. Hexamethyldiamin, Tetraisopropyl-ortho-titanat, Antimonoxid, Ethylenglykol, Adipinsäure, 1,12-Dodecandisäure, Ethanol, 0.1N Perchlorsäure in Eisessig, 0.1N KOH in Ethanol, 0.1N HCl in Ethanol, sowie Kaliumtrifluoracetat (allesamt VWR) wurden verwendet wie erhalten. Irganox 1330 wurde von Ciba (BASF) bereitgestellt.

10.2 Synthesen

10.2.1 Synthese von $[\text{PET}_M\text{-PTHF}_2]_w$

In einem elektrisch beheizten 1l Glasreaktor ausgerüstet mit einer Destillationsbrücke, einer Inertgaszuführung und einem mechanischem Rührer werden PET, PTHF-2000, 0.1 Gew-% TPOT und 0.05 Gew-% Sb_2O_3 auf 280°C Außentemperatur erhitzt. Nachdem das Gemisch geschmolzen ist, wird es eine halbe Stunde unter konstantem Stickstoffstrom homogenisiert. Anschließend wird mit einer Drehschieberpumpe ein Hochvakuum im Reaktor erzeugt. Bei 280°C Außentemperatur wird für weitere sechs Stunden gerührt. Die hochviskose Schmelze wird dem Reaktor noch im heißen Zustand entnommen.

10.2.2 Synthese von $[\text{PET}_M\text{-DFSEO}_M]_w$

In einem elektrisch beheizten 1l Glasreaktor ausgerüstet mit einer Destillationsbrücke, einer Inertgaszuführung und einem mechanischem Rührer werden Ethylenglykol und Pripol 1009 im molaren Verhältnis von 1.5:1, sowie 0.1 Gew-% TPOT auf 200°C Außentemperatur erhitzt. Das Gemisch wird für 1.5 Stunden unter konstantem Stickstoffstrom gerührt. Ist keine Gasentwicklung mehr zu beobachten, wird mit einer Membranpumpe ein Vakuum von 100 mbar erzeugt. Anschließend wird PET zugegeben und die Temperatur auf 280°C erhöht. Nachdem das Gemisch geschmolzen ist, wird es weiterhin unter konstantem Stickstoffstrom,

für eine halbe Stunde homogenisiert. Anschließend wird mit einer Drehschieberpumpe ein Hochvakuum im Reaktor erzeugt. Bei 280°C Außentemperatur wird für weitere sechs Stunden gerührt. Die hochviskose Schmelze wird dem Reaktor noch im heißen Zustand entnommen.

10.2.3 Heterogene Aminolyse von PET

PET wird zusammen mit Hexamethyldiamin oder 1,12-Dodecyldiamin in einem elektrisch beheizten 1l Glasreaktor, ausgestattet mit Inertgaszuführung, Destillationsbrücke und einem mechanischem Rührer auf 240°C Außentemperatur erhitzt. Nachdem sich die PET-Körner vollständig aufgelöst haben, wird die Temperatur für 30 Minuten auf 270°C erhöht. Nach dem Abkühlen wird das entstandene Gemisch in Methanol suspendiert, abgesaugt und mehrmals mit Methanol gewaschen. Das so erhaltene weiße Pulver wird im Vakuum bei 60°C getrocknet.

10.2.4 [PA12T_M-S]_w durch reaktive Extrusion

4.5g eines stöchiometrischen Gemisches aus PA12T_M-Oligomeren und einer Disäure (Adipinsäure, 1,12-Dodecandisäure oder Pripol 1009) wird zusammen mit 0.1g Irganox 1330 homogenisiert. Das Gemisch wird bei 300°C in den Extruder dosiert. Erreicht die Kraftanzeige des Extruders einen Wert 1000 N wird die Schmelze in den Überträger der Mikrospritzgussanlage überführt. Die heiße Schmelze wird dann pneumatisch in das auf 70-100°C aufgeheizte Werkzeug eingeschossen. Der Prüfkörper kann anschließend aus der Form entnommen werden.

10.2.5 [PA6T_M-S]_w durch reaktive Extrusion

4.5g eines stöchiometrischen Gemisches aus PA6T_M-Oligomeren und einer Disäure (Adipinsäure, 1,12-Dodecandisäure oder Pripol 1009) wird zusammen mit 0.1g Irganox 1330 homogenisiert. Das Gemisch wird bei 350°C in den Extruder dosiert. Erreicht die Kraftanzeige des Extruders einen Wert 1500 N wird die Schmelze in den Überträger der Mikrospritzgussanlage überführt. Die heiße Schmelze wird dann pneumatisch in das auf 100-120°C aufgeheizte Werkzeug eingeschossen. Der Prüfkörper kann anschließend aus der Form entnommen werden.

10.2.6 Synthese von DFS_M

Ein Gemisch aus Pripol 1009 und Priamine 1076 wird in einem elektrisch beheizbarem 1l Glasreaktor ausgestattet mit einem mechanischen Rührer, einer Destillationsbrücke und einer Inertgaszuführung auf 250°C erhitzt. Sobald keine Gasentwicklung mehr erkennbar ist, wird mit einer Membranpumpe ein Vakuum von 1 mbar in der Apparatur erzeugt. Die Reaktionsschmelze wird für weitere 30 Minuten gerührt und dem Reaktor anschließend im heißen Zustand entnommen.

10.2.7 [PA12T_M-DFS_M]_w durch reaktive Extrusion

4.5g eines stöchiometrischen Gemisches aus PA12T_M-Oligomeren und DFS_M wird zu einer Paste vermennt und bei 300°C in den Extruder gefüttert. Nach 5 min Extrusionszeit wird die Temperatur auf 250°C abgesenkt. sobald die Kraftanzeige des Extruders 500 N erreicht hat, wird die Schmelze in den Überträger der Mikrospritzgussanlage überführt. Die heiße Schmelze wird dann pneumatisch in das auf 35°C aufgeheizte Werkzeug eingeschossen. Der Prüfkörper kann anschließend aus der Form entnommen werden.

10.3 Titrationen

Die Titrationen wurden mit einem 794 Basic Titrino der Fa. Metrohm durchgeführt. Die PAN_T-Proben wurden hierzu in 1,1,1-3,3,3-Hexafluoro-2-propanol gelöst und mit einer 0.1 N Perchlorsäure in Eisessig Maßlösung titriert.

DFS_M-Proben wurden in Ethanol gelöst, mit einem Überschuss an 0.1 N ethanolischer KOH versetzt und für 30 Minuten gerührt. Anschließend wird der Überschuss mit 0.1 N ethanolischer HCl rüchtitriert. Als Messelektrode wurde in beiden Fällen eine von Metrohm zur Verfügung gestellte Ag-Titrode verwendet.

10.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Dünnschnitte (50-70 nm Dicke) wurden bei -40°C (TPE) oder bei Raumtemperatur (CoPPA) mit einem Ultramikrotom der Fa. Reichert und Jung (Ultracut E) angefertigt. Zur Kontrastierung wurden sie 5-10 min einer RuO₄-Atmosphäre ausgesetzt. Die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen entstanden mit einem Gerät Fa. Zeiss, Typ EM 10B.

10.5 Rasterelektronenmikroskopie

Proben für die Rasterelektronenmikroskopie wurden mit einer leitfähigen Klebefolie auf die Probenhalter aufgebracht. Anschließend wurden sie unter leichtem Argon-Strom für 180s mit Gold bedampft. REM-Analysen wurden mit einem Gerät der Firma Topcon, Modell SM 300 durchgeführt.

10.6 Mechanische Messungen

Die Prüfkörper wurden mit einer dem Mikroextruder (DSM Xplore, Micro 5) angeschlossenen Spritzgussmaschine (Typ: Injection moulding machine, Fa. DSM Xplore) hergestellt. Dabei wurde die heiße Schmelze aus dem Mikroextruder in einem beheizten Zylinder überführt. Die Schmelze wurde dann über eine pneumatische Einrichtung in das Formwerkzeug gespritzt. Der Spritz- und Nachdruck konnte nicht variiert werden.

Die Zugdehnungsmessungen wurden mit einem Gerät der Fa. Zwick + Co. KG (Ulm), Typ Zwicki-Line 2.5kN, durchgeführt. Die Zugstäbe wurden bei Raumtemperatur mit einer Geschwindigkeit von 2,5 mm/min (CoPPA) oder 5 mm/min (TPE) gedehnt.

Bei den Hysteresemessungen wurden die Prüfstäbe ebenfalls mit 5 mm/min bis zu einer Dehnung von 100% gezogen. Jeder Test bestand aus 5 Dehnungs- und Entlastungszyklen bei TPA und 10 Zyklen für TPEE.

Spannungs-Entlastungszyklen mit stufenweise steigender Belastung wurden mit einer Geschwindigkeit von 50 mm/min gefahren. Nach jedem Zyklus wurde die Dehnung beginnend bei 1% um einen Prozent erhöht. Bei TPA wurden die Zyklen bis zu einer Dehnung von 100% fortgesetzt, bei TPEE bis 200%.

10.7 FT-IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Fa. Nicolet, Typ Nexus, aufgenommen. Alle Messungen erfolgten mittels ATR-Methode (Abgeschwächte Totalreflexion).

10.8 Gelpermeationschromatographie

Die Molmassenbestimmungen erfolgten durch Gelpermeationschromatographie an einer Anlage der Fa. Perkin Elmer. Verwendet wurde eine Säulenkombination der Fa. PSS (PSS-PFG 100 Å, 7 µ; PSS-PFG 1000 Å, 7 µ). Als Eluent diente 1,1,1-3,3,3-Hexafluoro-2-propanol. Die Kalibration erfolgte mit PMMA-Standards.

Hochtemperatur GPC-Messungen wurden mit TCB als Eluent bei 150°C durchgeführt.

11 Literatur

- 1 F. Welle
Resources, Conservation and Recycling **55** (2011) 865
- 2 N.C. Wyeth, R.N. Roseveare /Du Pont de Nemours and Company
US-Patent Nr: US 3.733.309 (1973)
- 3 IK Industrievereinigung Kunststoffverpackungen e.V.
<http://forum-pet.de/>
- 4 J.R. Whinfield, J. T. Dickson /Calico Printers' Association Ltd
British-Patent Nr: BP 578,079 (1946)
- 5 J.R. Whinfield
Nature **158** (1946) 930
- 6 PET Container Recycling Europe
<http://www.petcore.org/>
- 7 A Keller, G.R Lester, L.B. Morgan
Proc. Roy. Soc. A **247** (1954) 1
- 8 F. Van Antwerpen, D.W Van Krevelen
J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. **10** (1972) 2423
- 9 B Gümther, H.G Zachmann
Polymer **24** (1983) 1008

-
- 10 K.G Mayhan, W.J James, W Bosch
J. Appl. Polym. Sci. **9** (1965) 3605
 - 11 Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie
Weinheim (2005) Wiley-VCH
 - 12 A. Christel, C. Ferreira /Buehler AG
EU-Patent Nr: EP 1789469 (2008)
 - 13 S. Fakirov, M. Evstatiev
Angew. Makromol. Chem. **161** (1988) 33
 - 14 F.C. Chen, R.G. Griskey, G.H. Beyer
AIChE. J. **15** (1969) 680
 - 15 H.J. Rothe, H. Heinze, B.D. Whitehead, G. Priepke /Zimmer AG
US-Patent Nr: US 4.064.112
 - 16 L.-C. Hsu
J. Macromol. Sci. Phys. **4** (1967) 801
 - 17 Handbook of thermoplastic polyesters: homopolymers, copolymers, blends, and
composites, Weinheim (2002) Wiley-VCH
 - 18 J. Kowallik, A. Brandner /Akzona Inc.
US-Patent Nr: US 4.254.018
 - 19 R. Po, L. Pelosini /Montefibre S.p.A., Inca International S.p.A.
US-Patent Nr: US 5.905.136
 - 20 E. McClelland /ICI
US-Patent Nr: US 3.965.071
 - 21 S.E. George, D.C. Hoffman /Eastman Chemical Company
US-Patent Nr: US 5.378.796
 - 22 W.B. Yuo, J.W. Chen, Y.S. Chao /Industrial Technology Research Institute
US-Patent Nr: US 5.623.047

-
- 23 K. Hertwig, L. Martens
Chemische Verfahrenstechnik: Berechnung, Auslegung und Betrieb chemischer
Reaktoren, München (2011) Oldenbourg Verlag
 - 24 K. Ueberreiter, W. Hager
Makromol. Chem. **180** (1979) 1697
 - 25 H. Suter
Chemie Ingenieur Technik **41** (1969) 971
 - 26 H. Renwen, Y. Feng, H. Tinzheng, G. Shiming
Angew. Makromol. Chem. **119** (1983) 159
 - 27 L.H. Buxbaum
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **7** (1968) 182
 - 28 F. Villain, J. Coudane, M. Vert
Polymer Degradation and Stability **49** (1995) 393
 - 29 M. Mutsuga, Y. Kawamura, Y. Sugita-Konishi, Y. Hara-Kudo, K. Takatori, K. Tanamoto
Food Additives and Contaminants **23** (2006) 212
 - 30 B. Nijssen, T. Kamperman, J. Jetten
Packag. Technol. Sci. **9** (1996) 175
 - 31 J.D. Hauenstein, T.E. Broderick
US-Patent Nr: US 4.230.819
 - 32 F. Welle, R. Franz
Food Additives and Containments: Part A **25** (2008) 788
 - 33 M. Walther, M. Heming, M. Spallek
Surface and Coatings Technology **80** (1996) 200
 - 34 G. Rafler, J. Blaesche, B. Möller, M. Stromeyer,
Acta Polym. **32** (1981) 608
 - 35 J. Liu, P.H. Geil
J. Macromol. Sci.-Phys. B **36** (1997) 61

-
- 36 R. de P. Daubeney, C.W. Bunn
Proc. R. Soc. A **226** (1954) 531
- 37 H.Domininghaus: Kunststoffe
Berlin (2004) Springer
- 38 Snježana Boger, Dissertation, Institut für Chemiefasern der Deutschen
Institute für Textil und Faserforschung, Stuttgart, 2002
- 39 T. Szychaj, D. Paszun
Macromol. Symp. **135** (1998) 137
- 40 A. Oromiehie, A. Mamizadeh
Polym. Int. **53** (2004) 728
- 41 L. Shen, E. Worrell, M.K. Patel
Resources, Conservation and Recycling **55** (2010) 34
- 42 U. Thiele, 13th international polyester recycling symposium
Chemical Fibers International **59** (2009) 22
- 43 A. Pegoretti, A. Penati
Polymer **45** (2004) 7995
- 44 M. Aglietto, M.B. Coltelli, S. Savi, F. Lochiatto, F. Ciardelli, M. Giani
J. Mater. Cycles Waste Manag **6** (2004) 13
- 45 A. Pawlak, J. Morawiec, F. Pazzagli, M. Pracella, A. Galeski
J. Appl. Polym. Sci. **86** (2002) 1473
- 46 M. Evstatiev, S. Fakirov, B. Krasteva, K. Friedrich, J.A. Covas, A.M. Cunha
Polym. Eng. Sci. **42** (2002) 826
- 47 R. Navarro, S. Ferrándiz, J. López, V.J. Seguí
J. Mater. Process. Technol. **195** (2008)
- 48 C.C. Lin
Macromol. Symp. **135** (1998) 129

-
- 49 C. Lorenzetti, P. Manaresi, C. Berti, G. Barbiroli
J. Polym. Environ. **14** (2006) 89
- 50 D. Paszun, T. Spychaj
Ind. Eng. Chem. Res. **36** (1997) 1373
- 51 V. Sinah, M.R. Patel, J.V. Patel
J. Polym. Environ. **18** (2010) 8
- 52 R. Siddique, J. Khatib, I. Kaur
Waste Manage. **28** (2008) 1835
- 53 F. Awaja, D. Pavel
Eur. Polym. J. **41** (2005) 1453
- 54 S. Mishra, V.S. Zope, A.S. Goje
Polym. Int. **51** (2002) 1310
- 55 B.Z. Wan, C.Y. Kao, W.H. Cheng
Ind. Eng. Chem. Res. **40** (2001) 509
- 56 M. Šírek, J. Jiroušek
US-Patent Nr: US 6.649.792
- 57 G.P. Karayannidis, A.P. Chatziavgoustis, D.S. Achilias
Adv. Polym. Tech. **21** (2002) 250
- 58 T. Yoshioka, M. Ota, A. Okuwaki
Ind. Eng. Chem. Res. **42** (2003) 675
- 59 D.R. Sayre, W.B. Lesney, M. Rao, R.F. Tomko/
The Sherwin-Williams Company
US-Patent Nr: US 5.371.112
- 60 T. Yoshioka, N. Okayama, A. Okuwaki
Ind. Eng. Chem. Res. **37** (1998) 336
- 61 T. Yoshioka, T. Motoki, A. Okuwaki
Ind. Eng. Chem. Res. **40** (2001) 75

-
- 62 S. Mishra, A. S. Goje, V.S. Zope
Polym. Plast. Technol. Eng. **42** (2003) 581
- 63 C.Y. Kao, B.Z. Wan, W.H. Cheng
Ind. Eng. Chem. Res. **37** (1998) 1228
- 64 J.R. Campanelli, M.R. Kamal. D.G. Cooper
J. Appl. Polym. Sci. **48** (1993) 443
- 65 G. Güçlü, T. Yalçinyuva, S. Özgümüş, M. Orbay
Thermochim. Acta **404** (2003) 193
- 66 R.F. Chambret
US-Patent Nr: US 3.120.561
- 67 I. Shuji, S. Kikuchi / Aies Co. Ltd
EU-Patent Nr: EP1306364 (2004)
- 68 A. Fujita, M. Sato, M. Murakami /Toray Industries Inc.
US-Patent Nr: US 4.609.680
- 69 P.M. Ekart, Jr. M.T. Pell /Eastman Chemical Group
US-Patent Nr: US 5.635.584
- 70 H. Barnard, Jr. F.E. Hoffman, C.E. Holcomb, F.R. Winter /du Pont
US-Patent Nr: US 3.257.335
- 71 J.Y. Jadhav, S.W. Kantor, *Thermoplastic Polyesters*, in: Encyclopedia of
Polymer Science and Engineering, Wiley-Interscience, NewYork (1986) 217
- 72 J.Y. Chen, C.F. Ou, Y.C. Hu, C.C. Lin
J. Appl. Polym. Sci. **42** (1991) 1501
- 73 Y. Yang, Y. Lu, H. Xiang, Y. Xu, Y. Li
Polym. Degrad. Stab. **75** (2002) 185
- 74 B.R. Debruin, A.A. Naujokas /Eastman Kodak Company
US-Patent Nr: US 5.432.203

-
- 75 T. Sako, T. Sugeta, K. Otake, N. Nakazawa, M. Sato, K. Namiki, M. Tsugumi
J. Chem. Eng. Jpn. **30** (1997) 342
- 76 U. Hertenstein, R. Neugebauer /Hoechst AG
US-Patent Nr: US 5.481.024
- 77 R. Auschner, R. Thiel /Hüls AG
EU-Patent Nr: EP 0.761.639 B1
- 78 H. Kurokawa, M. Ohshima, K. Sugiyama, H. Miura
Polym. Degrad. Stab. **79** (2003) 529
- 79 S. Mishra, A. Goje
Polym. Int. **52** (2003) 337
- 80 M. Goto, H. Koyamoto, A. Kodama, T. Hirose, S. Nagaoka, B.J.
AIChE J. **48** (2002) 136
- 81 R. Evtimova, Y. Lozeva, K.H. Schmidt, M. Wotzka, P. Wagner, G. Behrendt
Wissenschaftliche Beiträge Technische Fachhochschule Wildau (2003) 19
- 82 S. Aslan, B. Immirzi, P. Laurienzo, M. Malinconico, E. Martuscelli, M.G. Volpe, M. Pelino, L. Savini
J. Mater. Sci. **32** (1997) 2329
- 83 Y. Avny, L. Rebenfeld
J. Appl. Poly. Sci. **32** (1986) 4009
- 84 T. Spychaj, E. Fabrycy, S. Spychaj
J. Mater. Cycles. Waste Manag. **3** (2001) 24
- 85 V.A. Popoola
J. Appl. Poly. Sci. **36** (1988) 1677
- 86 S.R. Shukla, A.M. Harad
Polym. Degrad. Stab. **91** (2006) 1850
- 87 V. Jankauskaitė, G. Macijauskas, R. Lygaitis
Mater. Sci. **14** (2008) 1392

-
- 88 M. E. Tawfik, S.B. Eskander
Polym. Degrad. Stab. **95** (2010) 187
- 89 H. Al Ghatta, S. Cobror, T. Severini
Polym. Adv. Technol. **8** (1997) 161
- 90 G. Colomines, J.J. Robin, G. Tersac
Polymer **46** (2005) 3230
- 91 A.M. Atta, M.E. Abdel-Raouf, S.M. Elsaeed, A.A.A. Abdel-Azim
J. Appl. Polym. Sci. **103** (2006) 3175
- 92 D. Glasscock, W. Atolino, G. Kozielski, and M. Martens. High Performance
Polyamides Fulfill Demanding Requirements for Automotive Thermal
Management Components. *www.plastics.dupont.com*
- 93 M. Trigo-López, N. San-José, A. Gómez-Valde,oro, F.C. García, F. Serna, J.L. de la
Peña, J.M. García
Recent Patents on Materials Science **2** (2009) 190
- 94 M. Liu, K. Li, S. Yang, P. Fu, Y. Wang, Q. Zhao
J. Appl. Polym. Sci. **122** (2011) 3369
- 95 H.Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth
Kunststoffe Berlin (2004) Springer
- 96 K. Kudo, T. Suguie, M. Hiramí
J. Appl. Polym. Sci. **44** (1992) 1625
- 97 W. Poppe /Amoco Corporation
US-Patent Nr: US 4.603.166
- 98 H. Reimann, G. Pipper, H.P. Weiss, C. Plaschetta, E.M. Koch /BASF AG
US-Patent Nr: US 5.081.222
- 99 M.K. Akkapeddi, M.F. Cummings, G.J. Dege /Allied Signal
US-Patent Nr: US 5.191.060

-
- 100 H. Oka, H. Matsuoka, T. Kuki /Kuraray Co, Ltd
US-Patent Nr: US 7.009.029
- 101 M.M. Martens, G. Topoulus / du Pont de Nemours
US-Patent Nr: US 2006/0293497 A1
- 102 H. Ichikawa, M. Kitani, M. Kuramoto, T. Miki, T. Tsukioka /Nichia Corporation
EU-Patent Nr: EP 1939949 / US-Patent Nr: US 2009/0134411 A1
- 103 K. Sato, K. Maruo, J. Mitadera, M. Kurokawa /Mitsubishi Gas Chemical Co.Inc
US-Patent Nr: US 7.053.172
- 104 K. Nagakura, S. Matsuo /Piolax Inc.
US-Patent Nr: US 2005/0133509 A1
- 105 H.J. Liedloff, E. Schmid, R.H. Hagen /EMS-Chemie AG
US-Patent Nr: US 7.348.046
- 106 P. Blondel, T. Briffaud, A. Linemann, P. Nogues /Arkema France
US-Patent Nr: US 7.388.048
- 107 N. Ogata
Macromol. Chem. **42** (1960) 52
- 108 N. Ogata
Macromol. Chem. **43** (1961) 117
- 109 A. Matthes
Macromol. Chem. **5** (1950) 165
- 110 A.B. Meggy
J. Chem. Soc. (1953) 796
- 111 A.B. Meggy
J. Appl. Chem. **4** (1954) 154
- 112 G.B. Taylor /du Pont de Nemours
US-Patent Nr: US 2.361.717

-
- 113 Y.T. Chen
EU-Patent Nr: EP 0310752 A2
- 114 G.C. Monroe /du Pont de Nemours
US-Patent Nr: US 3.031.433
- 115 J. Malluche, G.P. Hellmann, M. Hewel, H.-J. Liedloff
Polym. Eng. Sci. **47** (2007) 1589
- 116 E. Hellmann, J. Malluche, G.P. Hellmann
Polym. Eng. Sci. **47** (2007) 1600
- 117 G. Holden, N.R. Legge, R. Quirk, H.E. Schroeder
Thermoplastic Elastomers, München (1996) Hanser
- 118 R.J. Spontak, N.P. Patel
Curr. Opin. Coll. Interface Sci. **5** (2000) 334
- 119 L.L. Zhu, G. Wegner
Makromol. Chem. **182** (1981) 3625
- 120 H. Veenstra, R.M. Hoogvliet, B. Norder, A. Posthuma de Boer
J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **36** (1998) 1795
- 121 W. P. Lauhus, E. Haberstroh
Kunststoffe **87** (1997) 706
- 122 E. N. Kresge
Rubber Chem. Technol. **64** (1991) 469
- 123 H. Nießner, K. Knoll
Kautsch. Gummi Kunstst. **51** (1998) 439
- 124 S. Fakirov
Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers, NewYork (2006) Wiley
- 125 S. Roos, A.H. Müller
Polym. Prepr. **37** (1996) 704

-
- 126 M.S. Sheridan, A. Verma, J.E. McGrath
Polym. Prepr. **33** (1992) 904
- 127 W. Radke, S. Roos, H.M. Stein, A.H. Müller
Macromol. Symp. **101** (1996) 19
- 128 O. Schacker
Dissertation (2001) TU-Darmstadt
- 129 J. Malluche
Dissertation (2003) TU-Darmstadt
- 130 Y. Li, X. Zhu, G. Tian, D. Yan, E. Zhou
Polym. Int. **50** (2001) 677
- 131 T. Ishikawa, S. Nagai
J. Polym. Sci. **18** (1980) 1413
- 132 M.E. Nichols, R.E. Robertson
J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **30** (1992) 305
- 133 S. Nakano, T. Kato
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **37** (1999) 1413
- 134 N. Vennemann
Kautschuk, Gummi, Kunststoffe **56** (2003) 242
- 135 A. Steurer
Dissertation, TH Darmstadt 1996
- 136 F. Settle
Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, New Jersey (1997)
Prentice Hall

Jan Spengler

Oppertsweg 13

64711 Erbach

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Jan Spengler

Oppertsweg 13

64711 Erbach

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Lebenslauf

Dipl.-Ing. Jan Spengler
Oppertsweg 13
64711 Erbach
Jan.spengler@lbf.fraunhofer.de
Geb. 11.01.1982 in Frankfurt a.M.
Deutsch, ledig

Kurzprofil

Studium der Chemie an der Technischen Universität Darmstadt, Fachrichtung Makromolekulare Chemie

Schwerpunkte:

„Hochschmelzende Polyphthalamide aus Flaschen-PET“
„Thermoplastische Elastomere aus Flaschen-PET“

Ausbildung

- | | |
|-----------------|---|
| 04/2009-09/2012 | Deutsches Kunststoffinstitut/Fraunhofer LBF
Dissertation auf dem Thema: „Neue Verfahren für das chemische Recycling von PET-Flaschen-Abfall“ |
| 10/2007-09/2009 | Deutsches Kunststoffinstitut
Projektarbeit: „Teilkristalline Polyphthalamide aus PET-Flaschen-Abfall“ |
| 04/2006-03/2009 | Deutsches Kunststoffinstitut
Projektarbeit: „Thermoplastische Elastomere aus Polyethylenterephthalat-Flaschenabfall“ |
| 08/2005-03/2009 | Deutsches Kunststoffinstitut
Hilfswissenschaftler |
-

10/2002-02/2009 Technische Universität Darmstadt
Studium zum Dipl.-Ing. Chemie
Thema der Diplomarbeit am Deutschen Kunststoffinstitut:
„Thermoplastische Elastomere aus Flaschen-PET“
Gesamtnote: sehr gut

Vertiefungsarbeit
Makromolekulare Chemie
„Kratzfeste Lacke mit Silica-Nanopartikeln“

06/2001-03/2002 Grundwehrrdienst

09/1992-05/2001 Friedrich-Dessauer-Gymnasium, Aschaffenburg
Abschluss: allgemeine Hochschulreife

Zusatzqualifikationen

„Kompaktseminar: Rheologie und thermische Analyse; Polymer-Workflow“, Thermo Fischer Scientific, Netzsch GmbH

„Seminar: Sicherer Umgang mit Gasen“
Air Liquide Deutschland GmbH
